
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06640206 0









Die Chemie

der

austrocknenden Oele

ihre Bereitung und ihre technische Anwendung

in

Künsten und Gewerben

von

G. J. Mulder.

Nach der holländischen Original-Ausgabe
bearbeitet
von
J. Müller.

BERLIN 1867.
Verlag von Julius Springer.

Mulder

Inhalt.

Verbesserungen.

Seite 6 Zeile 1 statt Acidum sebaicum lies: Acidum sebacicum.
„ 173 „ 7 statt 79° lies: 70°.



Einleitung.

Ein Sachverständiger, welcher mit der Ausführung grosser Bauten betraut ist, legte mir die Frage vor, durch welche Farbe man am besten das Rosten des Eisens verhüten könne. Millionen Pfunde dieses edeln Metalles werden bei Zunahme der Bildung in ausgedehntem Maasse gebraucht und die Injurien der Atmosphäre greifen es fortwährend an und bereiten seinen Untergang vor. Wie kann man die Feinde, wenn auch nicht gänzlich beseitigen, doch ihnen Hindernisse entgegensetzen und ihnen die Ueberwindung lange streitig machen?

Meine Antwort war, dass ich wohl früher gedacht hätte, zu wissen, was Farbe sei, dass ich es jetzt aber nicht mehr wisse, seit man allerlei fremdartige Gegenstände als Farbestoffe mit ebensoviel Pomp empfohlen und in Schutz genommen habe, dass ich aber sehr gerne versuchen wolle, sie kennen zu lernen.

Das Bedecken von Holz und Eisen, theils um dieselben zu schützen, theils um ihnen eine gewisse gleiche Farbe zu geben, also das Anstreichen nimmt Theil an der edeln Kunst, welche uns auf Glas, Holz oder Leinwand vortreffliche Gedanken zur Anschauung bringt, oder uns in die Geschichte zurückführt oder uns ein Bild von dem von uns geliebten und geschätzten Gegenstande entwirft; das gewöhnliche Malen oder Farbeauftragen theilt mit

der edeln Kunst den Gebrauch derselben Mittel; ein sogenanntes austrocknendes Oel vermischt mit pulverförmigen Objecten, welche zusammen ein durch Pinsel oder Quast ausstreichbares Gemenge darstellt und welches schnell trocknet, wie es heisst.

Worin besteht das Trocknen, das Festwerden? Liegt es in den Oelen allein oder auch in Beimischungen? Was wird nach dem Trocknen erzeugt?

Ich glaube nicht, dass Jemand es weiss, denn ich habe bis jetzt nirgends eine Antwort auf die Fragen gefunden. Man spricht von Bleiseifen in Bleifarben, aber ist diese Bezeichnung wahr?

Ich habe mich in der letzen Zeit mit dem Suchen nach einer Antwort auf die genannte und andere Fragen beschäftigt und bin dabei zu Resultaten gekommen, die ich mir erlaube hier bescheiden mitzutheilen. In der Untersuchung hat mich von Anfang bis zum Ende mein Assistent Herr van der Star unterstützt, welcher auch die Resultate aller Analysen nachgerechnet hat, so dass ich die Eigenthümlichkeiten derselben mitzutheilen, übergehen kann.[1])

Für mich selbst hatte der Gegenstand das Anziehende, mich in die Geschichte bemerkenswerther Producte des organischen Reiches zu versetzen und zwar in zwei Richtungen, die eine und war sie auch sehr ferne, in die edle Malerkunst, die andere in das Anstreichen gewöhnlicher Gegenstände.

In der That, die Chemie hat es zu lange versäumt, diese Sache zu Herzen zu nehmen.

Es ist bekannt, dass allein die Oele, welche den Namen austrocknende haben, in der Maler- und Anstreicherkunst dienen können; kein Olivenöl oder Mandelöl, wohl aber Leinöl, Mohnöl, Nussöl und andere. Es ist weiter bekannt, dass die austrocknenden Oele durch Kochen oder durch gewisse Zusätze das Vermögen erhalten, noch mehr auszutrocknen, dass aber weder

---

1) Folgeude Aequ.-Gew. habe ich gebraucht: H 1 — O 8 — C 6 — Ba 68,6 — Ca 20 — Cu 31,7 — Fe 28 — Na 23 — Pb 103 — Zn 32,5.

Zusatz noch Kochen dazu nöthig ist, wenn man den Faktor **Zeit** einführt.

Olivenöl und Leinöl bleiben in geschlossenen Flaschen Jahre lang unverändert; der Luft ausgesetzt, wird Olivenöl sauer, ranzig, wie es heisst, während Leinöl dadurch fest wird und die Eigenschaft verliert, einen Fettfleck zu geben.

Olivenöl ist ein Gemenge von Glyceriden, fester fetter Säuren aus der Reihe $C_n\ H_n\ O_4$ und von einer Oelsäure $C_n\ H_n - 2O_4$. Leinöl ist ein Gemenge derselben Glyceride fester fetter Säuren, $C_n\ H_n\ O_4$ und einer Oelsäure $C_n\ H_n\ 4O_4$ welches die grösste Menge davon bildet.

Der bemerkenswertheste Unterschied zwischen einem nicht trocknenden und trocknenden Oele liegt also in der Gattung der Oelsäure; ein Unterschied, welcher sich wohl einfach durch H_2 ausdrücken lässt, aber eine tiefere Bedeutung hat.

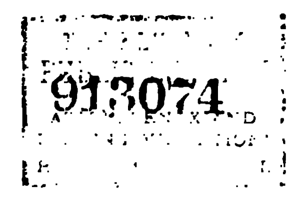
Alles kommt also hier auf die Kenntniss der Gattung der Oelsäure $C_n\ H_n - 4O_4$ an.

Mit Vertrauen leite ich die Aufmerksamkeit darauf, denn es ist sicher jeder Beachtung werth zu wissen, dass austrocknende Oele sich wie Blut verhalten. Sie nehmen Sauerstoff auf und geben Kohlensäure von sich. Man fülle eine Flasche voll mit ausgeglühetem Bimssteinstücken und befeuchte diese mit gekochtem Leinöl und man wird, wenn man einen Strom von kohlensäure-freier Luft durch führt und diese in Barytwasser leitet, binnen wenigen Minuten, Kohlensäure zum Vorschein kommen sehen. Die Verwesung tritt unverzüglich ein und ist um so bemerkbarer, je grösser die Berührungspunkte zwischen Oel und Luft sind.

Die Pflanzen- und Thier-Physiologie kann daraus lernen, dass von einer complexen Gruppe ein Theil oxydirt wird, so dass Kohlensäure entsteht, während ein anderer Theil auch Sauerstoff bindet und als nicht flüchtiger Stoff zurückbleibt.

Einen solchen Versuch könnte man „das Athemholen eines austrocknenden Oeles“ nennen, wenn man dazu Lust hat.

Bemerkenswerth ist es ferner, wenn man die Gewichts-Zu-



des Leinöls, Mohnöls, Nussöls und wahrscheinlich wohl von der Mehrheit der austrocknenden Oele.

Linoleinsäure (Lein-Oelsäure) HO, C_{32} N_{27} O_{3}. Ist die Säure des Hauptbestandtheils, welche bei der Verseifung frei wird.

Anhydrid von Lein-Oelsäure C_{32} H_{27} O_{3} stellt eine Masse dar, wie geschmolzenes Cautchouk.

Linoxysäure (Acidum linoxycum) HO, C_{32} N_{5} O_{9}. Oxydationsproduct von Lein-Oelsäure an der Luft, von der Säure im freien Zustande und von der Säure in Verbindung mit Bleioxyd. Von dieser Säure kommen zwei Formen vor: eine farbelose und eine blutrothe. Sie können beide ein in die andere verändert werden; Wärme macht die weisse roth; Licht macht die rothe weiss. Alkalien verändern die weisse in rothe; ebenso stärkere Säure; dann kann der Wassergehalt noch um 1 Aequivalent fallen. Ich habe alle diese einfach in weisse Linoxysäure und rothe Linoxysäure unterschieden.

Linoxyn C_{32} C_{27} O_{11}; indifferent, Product der Oxydation des Leinöls, Mohnöls, Nussöls an der Luft. Durch Basen wird es in Linoxysäure verändert. Wärme verändert Linoxyn in's rothe, am Lichte wird es wieder weiss. So giebt es also auch ein weisses Linoxyn und rothes Linoxyn. Die Zusammensetzung ist: 2 HO, C_{32} H_{25} O_{9} verglichen mit den Linoxysäuren.

Was ich in den austrocknenden Oelen Elain (aus Elainsäure) genannt habe, darunter muss eine Beimischung verstanden werden, welche bei trockener Destillation Sebacylsäure giebt. Ob diese Säure C_{36} H_{34} O_{4} odere eine andere aus der C_n H_n — 2 O_4 kann ich nicht mit Sicherheit sagen.

Ueberall also, wo ich den Namen Elain oder Elainsäure gebrauche, denke man an eine Beimischung, welche kein Linolein oder Linoleinsäure ist, denn diese geben bei der trockenen Destil-

lation kein Acidum sebaicum, was wahrscheinlich Elain oder Elainsäure ist. Eine Methode der Trennung von der in Lein-Oelsäure eingemengten Elainsäure habe ich nicht finden können, oder die Elainsäure war bereits nicht mehr die ursprüngliche, sie verhält sich wie veränderte C_{36} H_{34} O_4 und habe sie also mit diesem Namen benannt.

Chemischer Theil.



Zusammensetzung der austrocknenden Oele.

Mit dem Worte Zusammensetzung bezeichne ich hier die procentische. Die austrocknenden Oele haben alle die Eigenschaft, dass sie an der Luft zu einem Gemenge verändert werden, welches keine Fettflecken mehr giebt. Haben sie Alles mit einander gemein oder bestehen sie aus ein und demselben Hauptbestandtheil, welcher an der Luft dieselben, nicht mehr fetten Oxydations-Producte giebt?

Um diese Frage zu beantworten ist es nützlich, auch die elementare Zusammensetzung zu berücksichtigen, vorzüglich aber ihre Zerlegungsproducte, welche entweder durch Verseifen oder auf andere Weise zu erhalten sind.

Man hat einige austrocknenden Oele als solche zerlegt, aber nicht ihre Zusammensetzung festgestellt, wie die Elementar-Analyse sie giebt, und an dasjenige angeschlossen, was sie an zusammengemischte Fette geben. Und ohne dass beide correspondiren, entbehrt man die Möglichkeit, in die Veränderung eines dieser vermischten Stoffe zu dringen. Die procentische Zusammensetzung der Oele, auch der austrocknenden, steht da, nackt und ohne Ziel in der Wissenschaft. Sie ist häufig unrichtig aufgezeichnet.

Ich will aus der Menge der Analysen von Fetten das allgemein geschätzte Olivenöl als Beispiel nehmen. Gerhardt [1]) giebt an, dass das Olivenöl im Mittel 28 pCt. Palmitin enthält und das übrige, also 72 pCt. aus Elain besteht; ferner ist die procentische Zusammensetzung des Olivenöls angegeben, wie folgt:

	De Saussure	Gay Lussac und Thenard	Lefort	
C	76,03	77,21	77,51	77,20
H	11,55	13,36	11,56	11,35
O	12,07	9,43	10,93	11,45.
N	0,35.			

1) Chemie organ. Tom 2. p. 901.

Wenn wir indessen berechnen, wie das Olivenöl sein müsste, wenn es 72 pCt. Elain und 28 pCt. Palmitin enthielte, so finden wir folgendes:

28 Th. Palmitin	+ 72 Th. Elain	= Olivenöl
C 21,252	55,656	76,908
H 3,416	8,496	11,912
O 3,332	7,848	11,180.

Entweder sind nun in 100 Th. Olivenöl keine 28 Th. Palmitin, oder es ist noch etwas anderes darin, oder die von Olivenöl bekannten Analysen sind unrichtig. Von den Analysen De Saussure's, Gay Lussac's und Thenard's spreche ich nicht mit Nachdruck, weil sie älter sind.

Es wird zur Läuterung der sogenannten Kenntniss der neutralen Fette ein Heintz gewünscht, sowie Heintz unsere frühere sogenannte Kenntniss der fetten Säuren geläutert hat.

Lefort vorzüglich hat sich wohl bemühet, viele Oelȝun nz əersuchen, aber nicht richtig.

Zu den austrocknenden Oelen rechnet man: Leinöl, Mohnöl, Nussöl, Hanföl, Sonnenblumensamenöl, Gurkensamenöl, Baumwollensamenöl, Ricinusöl und andere [1]).

Von allen diesen Arten ist chemisch am meisten Ricinusöl untersucht, welches für unsere Aufgabe die geringste Bedeutung hat, weil dasselbe weder in der Malerei noch in der Anstreicherei gebraucht wird, soviel mir wenigstens bekannt ist.

Manche nehmen die gemischten Fette, sowie sie in den fetten Oelen vorkommen, für beständige Gemenge oder für beständige Verbindungen an [2]). Andere leugnen dies wieder. Ich meine hiermit nicht, dass Glycerin-Aether (C_6 H_5 O_3) der dreibasisch ist, nicht zugleich mit z. B. Stearinsäure, Palmitinsäure, Elainsäure, zusammen 3 Aequivalente bildend, verbunden sein könnte, sondern dass jede der drei Säuren als ein Aequivalent in die Verbindung aufgenommen ist; denn für die Meinung streiten viele Gründe. Aber die Frage ist: kommt im Olivenöle immer ebensoviel Palmitin und Elain vor, da es darauf wohl ankommt, welche Oliven man ausgepresst hat.

Die Frage scheint man verneinend beantworten zu müssen, denn wenn ich auch den Unterschied in den Zuständen der Reife

---

1) Ueber austrocknende Oele, sehe man Gmelins Handbuch von Kraut, Bd. 7 S. 1230. Ich habe die vielen Mittheilungen, welche in dem Repertorium vorkommen, nicht zu wiederholen.

2) Lefort, Journ. de Pharm. Tom 23 p. 278 S. 242, und Tom 24 p. 113, 3. Ser.

und Unreife der Samen übergehe, so bestimmt mich das im Olivenöl sichere Vorhandensein eines Gemenges, welches durch Kälte bereits Palmitin abscheidet. Und so in vielen anderen Oelen.

Eine stets gleiche Zusammensetzung für solch ein Gemenge anzunehmen, dazu sind keine Gründe vorhanden. Im Gegentheil, da Elainsäure in Palmitinsäure umgesetzt werden kann, z. B. durch Schmelzen mit Ka O, wobei Essigsäure und Palmitinsäure entstehen, 2 (Ka O, H O) + $C_{36} H_{34} O_4$ = Ka O, $C_4 H_3 O_3$ + Ka O, $C_{32} H_{31} O_3$ + H_2, so scheint das Palmitin im Olivenöl ein Zerlegungsproduct von Elain in den Samen, oder das Elain ein Associations-Product aus Palmitin geworden zu sein. Wie sollte dies Gemenge nun stets aus denselben Mengen bestehen können?

Ich glaube denn auch, dass man keine zwei Sorten von Leinöl antreffen wird, die einander vollkommen gleich sind, keine zwei Oele desselben Namens, die ganz und gar dieselbe Zusammensetzung besitzen.

Ich glaube nicht, dass dies bei Elementar-Analysen gesehen werden kann, weil die Annäherung in der Zusammensetzung der gemischten Fette gross und die Verschiedenheit in der Menge der gemischten Fette im Oele desselben Namens stets klein ist. Mit anderen Worten: ich glaube, dass man aus verschiedenen Sorten Olivenöl durch Bestimmung des Palmitins und Elains (als fette Säuren) merkliche Unterschiede finden kann, dass aber, bei übrigens reinem und gutem Olivenöl die procentische Zusammensetzung, wie sie aus guten Elementar-Analysen hervorgeht, nicht merklich verschieden sein wird.

Bei austrocknenden Oelen desselben Namens und ganz verschiedenen Ursprungs habe ich stets dieselben Mengen C, H, O erhalten.

Deshalb muss ich auch bei den Resultaten Anderer verweilen, indem ich kein einziges davon richtig befunden.

Leinöl.

Die Zusammensetzung von Leinöl ist sehr verschieden angegeben. [1])

[1]) Die Analysen austrocknender Oele von De Saussure übergehe ich. (Ann. de Chem. et Phys. Tom 13 p. 351).

	C	H	O	N
Von Leinöl fand er	76,0	11,4	12,6	
Von Nussöl fand er	79,8	10,6	9,1	0,5.

	Sacc [1]).		Lefort [2])	
C	78,1	78,2	75,2	75,1
H	10,8	11,1	10,8	11,1
O	11,1	10,7	14,0	13,8.

Die Resultate von Sacc sind unwahrscheinlich, wenn wenigstens nicht anomale Objecte im Leinöl vorkommen sollten.

Allgemein glaubt man in den natürlichen Fetten 3 Aequivalènte anhydrische Säure auf 1 Aequivalent Glycerin-Aether erkennen zu müssen. Wenn nun Leinöl die Zusammensetzung hätte, die Sacc ihm zuerkennt, würde sie ganz ausser den folgenden Glyceriden fallen:

	Stearin		Palmitin		Myristin		Elain	
C	114	76,8	102	75,9	90	74,8	114	77,3
H	110	13,4	98	12,2	86	11,9	104	11,8
O	12	10,8	12	11,9	12	13,3	12	10,9

	Laurin		Linolein		Hypogaein	
C	78	73,4	102	77,1	102	76,5
H	74	11,6	86	10,8	92	11,5
O	12	15,0	12	12,1	12	12,0.

Sollten nun im Leinöl 78 pCt. Kohlenstoff vorkommen, dann würde es eine Verbindung sein, welche nach der Analogie keine 11 pCt. H enthalten kann.

Ein Glycerid mit C_6 H_5 O_3 H O und 2 Aequivalenten Säure würde den C-Gehalt sehr erniedrigen.

Die Resultate der Analyse von Leinöl nach Lefort führen zu der Ansicht, dass sehr wenig Linolein (die eigentlich austrocknende Materie) darin enthalten sei, sofern sie den C-Gehalt betrifft. Was aber den H-Gehalt angeht, ist das umgekehrte der Fall. Oder die Zusammensetzung von Linolein ist nicht so, wie sie angegeben, aber sie muss als richtig anerkannt werden, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Bei der hierbei herrschenden Ungewissheit wurden zwei Sorten von Leinöl untersucht. Die eine Sorte *a* war aus dem Handel bezogen; die andere *b* war absichtlich frisch ausgepresst, wobei die Samen vorher langsam erhitzt waren. Aber die Samen waren nicht von diesem Jahre und wenigstens ein halbes Jahr alt. [1]) Beide Sorten waren etwas gelb grünlich gefärbt. Deshalb wurde ein

---

1) Annalen der Pharm. Bd. 51, S. 221.

2) Journ. de Pharm. 3. Serie. Tom 27 p. 344.

1) Frisch bereitetes Oel aus nicht ganz jugendlichen Samen, ist kein frisches Oel. Warum soll das Oel in den Samen sich in chemischer Ruhe befinden?

Theil durch Digestion in gewöhnlicher Temperatur mit thierischer Kohle entfärbt, wodurch beide Sorten wasserhell wurden.

Das Resultat der Analyse war folgendes:[1])

	a.	*b.*
C	76,9	76,8
H	11,1	11,2
O	12,0	12,0.

Durch thierische Kohle entfärbt:

	a.	*b.*
C	77,0	76,8
H	11,2	11,2
O	11,8	12,0.

Diese Analyse zweier Leinöle von verschiedenem Ursprung giebt zur Vermuthung Anlass, dass in gutem Leinöl keine grossen Unterschiede herrschen. Diese beiden Sorten habe ich zu allen folgenden Versuchen gebraucht.

Wir werden später sehen, dass Leinöl ein Gemenge von Linolein als Hauptbestandtheil, von Elain, Palmitin und Myristin ist. Auf dieser Kenntniss beruhen sehr viele Erscheinungen, welche das Trocknen dieses Oels betrifft, weshalb auch die procentische Zusammensetzung des Oels von Werth ist. Stearin, oder ein Fett von niedrigerer Säure als $C_{28}\ H_{28}\ O_4$ kommt im Leinöl, wie ich glaube, nicht vor.

Mohnöl.

Hiervon haben wir auch Analysen von Sacc[2]) und Lefort[3])

	Sacc			Lefort	
C	76,7	76,6	76,5	77,2	77,2
H	11,5	11,6	11,8	11,4	11,3
O	11,8	11,8	11,8	11,4	11,5.

Hier findet zwischen Sacc und Lefort mehr Annäherung statt: Der H-Gehalt aber in den Analysen von Sacc führt uns sehr weit vom Linolein ab, und der C-Gehalt von Lefort führt uns wieder näher hinzu. Keine von beiden giebt uns aber, was wir bedürfen, um die Bekanntschaft des Mohnöls zu machen.

---

1) In einem Sauerstoff-Strome verbrannt, wie alle in dieser Abhandlung untersuchten Stoffe, ausser einem Kalksalze von Leinölsäure, welches mit chromsaurem Blei verbrannt ist.

2) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie. Tom 27. p. 483.

3) Journal de Pharm. 3. Serie. Tom 23. p. 346.

Folgende Analyse wurde mit frisch bereitetem Mohnöl ausgeführt, aber mit Samen, die wenigstens ein halbes Jahr alt waren:

C	76,5	76,6
H	11,2	11,2
O	12,3	12,2.

Man sieht, dass Mohnöl nicht die Zusammensetzung wie Leinöl hat; auch wird sich später ergeben, dass der Hauptbestandtheil Linolein ist, dass etwas Elain darin vorkommt wie im Leinöl, aber mehr $C_n H_n O_4$. Stearin und Palmitin kommen in dem von mir untersuchten Mohnöl nicht vor, aber Myristin und Laurin.

Nussöl und Hanföl.

Lefort[1]) fand für diese beiden Oele beinahe dieselbe Zusammensetzung:

	Hanföl		Nussöl	
C	71,0	70,9	70,6	70,6
H	11,8	11,8	11,6	11,7
O	17,2	17,3	17,8	17,7.

Wenn diese Zusammensetzung richtig wäre, so wäre dies sehr sonderbar, C 70,6 à 71 pCt.! Ich habe ganz andere Resultate erhalten.

Nussöl, kalt und ganz frisch von Nüssen, welche einen Monat alt waren, bereitet, gab:

C	76,1	76,0
H	11,3	11,2
O	12,6	12,8.

Nussöl enthält etwas Elain, Myristin, viel Laurin und ferner Linolein. Stearin oder Palmitin kommt darin nicht vor.

Hanföl, kalt und frisch aus Samen bereitet, die aber nicht ganz frisch waren, gab:

C	76,0
H	11,3
O	12,7.

Das Hanföl habe ich nicht näher untersucht.

Die Schlussfolgerungen dieser hier untersuchten Oele sind:

1. Die austrocknenden Oele, welche untersucht sind, unterscheiden sich in der procentischen Zusammensetzung und können

---

1) Journal de Pharm. 3. Serie. Tom 23. p. 286 und 287.

also, wenn sie dieselbe austrocknende Grundlage enthalten, unmöglich alle als dasselbe Gemenge derselben Fette betrachtet werden. Also können sie auch nicht auf dieselbe Weise als austrocknende Oele auftreten.

2. Stearin kommt in keinem der von mir untersuchten austrocknenden Oelen vor, im Leinöl eine gewisse Menge Palmitin und Myristin, im Mohnöl Myristin und Laurin und ebenso in Nussöl und in den genannten Oelen eine gewisse Quantität eines Elains. Damit correspondirt die procentische Zusammensetzung jedes dieser Oele.

3. Es ist keine Ursache vorhanden, in einem austrocknenden Oele desselben Namens, desselben Alters u. s. w. übrigens rein, einen Unterschied zu erkennen, welcher aus dem Gesichtspunkte der Anwendung in der Malerei oder beim Anstreichen von Gewicht ist.

Eigenschaften des Leinöls.

Man erhält aus dem Leinsamen bis zu ungefähr 22 pCt. Leinöl. Kalt ausgepresst geben die Samen ein beinahe farbeloses gelbliches Oel; warm, wenn es im Grossen geschieht, ein mehr oder weniger gefärbtes Oel. Der Geschmack des Leinöls ist von dem der nicht austrocknenden Oele verschieden, er ist ganz eigenthümlich. Es besitzt auch Geruch, weshalb in demselben kleine Mengen Stoffe vorhanden, welche den reinen fetten Oelen fremd sind. Unter diesen fremden Stoffen sind auch Spuren von Eiweissstoffen und Pflanzenschleim zu rechnen. Das Leinöl wird erst viele Grade unter 0 fest, nach Gusserow bei — 16°, nach De Saussure bei — 27°,5. Es ist in 1,6 Theilen Aether und 40 Theilen Alkohol und in 5 Theilen kochendem Alkohol löslich. So finde ich es aufgezeichnet.

Der Geruch natürlicher Fette wird von Gerhardt[1]) den flüchtigen Fettsäuren, als Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure u. s. w. zugeschrieben. Aber der Geruch des Leinöls kann von dieser Sorte flüchtiger Fettsäuren nicht einfach abgeleitet werden. Zuerst reagirt gut bereitetes frisches Leinöl nicht sauer und giebt, mit Wasser geschüttelt, an Wasser keine Säure ab. Ferner gab Leinöl, welches frisch bereitet war und den eigenthümlichen Geruch hatte, in einer Retorte im Wasserbade bei 100° erhitzt, sehr unbedeutende Spuren einer farbelosen Flüssigkeit, welche vollkommen

1) Chim. Organ. II. p. 871.

geruchlos war und sehr schwach sauer reagirte, eine Spur von Silber reducirend, alles aber sehr unbedeutend. Nach 10stündigem Erhitzen des Leinöls bei 100° hatten 10,000 Theile des Oels nur 4 Theile an Gewicht verloren.

Hiermit ist zugleich bewiesen, dass Leinöl wasserfrei heissen kann, und also in gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, keine Verminderung durch Wasserverlust erleiden kann, etwas, was uns später zu statten kommen wird. Woran denn auch der Geruch frischen Leinöls zuzuschreiben, ein Geruch, welcher übrigens unbedeutend ist, so rührt er doch nicht von gut trennbaren, und gut wahrnehmbaren flüchtigen Fettsäuren her.

Es kann übrigens nicht auffallen, dass auch bei diesem Oele, wie es im Handel vorkommt, nicht frisch bereitet und warm gepresst, Spuren flüchtiger Fettsäuren vorkommen, obwohl man diese nicht durch die Wage nachweisen kann. Ich glaube deshalb auch nur, dass flüchtige Fettsäuren nicht zu den Bestandtheilen des Leinöls gehören, welche seinen Charakter mit bestimmen. Die Producte der Verseifung von Leinöl werden dies näher zeigen.

Ich bemerke noch, dass 3000 Theile rein bereitetes Leinöl nur 1 Theil unverbrennlichen Rückstand hinterlassen, so dass auch dieser wegfallen kann.

Sacc[1]) sagt, wenn man schweflige Säure in Leinöl leite, weisse Flocken abgesetzt würden, welche Gips seien, und von dem Kalk abstammten, welchen Leinöl stets in grosser Menge suspendirt enthalte. Diese Bemerkung ist theilweise richtig. Schweflige Säure erzeugt, wenn sie durch Leinöl des Handels geleitet wird, einen krystalinischen Gegenstand und nach dem Brennen des trüben Oeles hat man Gips. Die Menge Gips, welche man aus 7,9725 Grmmen Oel auf diese Weise erhält, beträgt nur 0,0025. Also wieder ungefähr 1 auf 3000 Theile. Ich kann also die Worte Sacc's: „grosse Menge" nicht bestätigen, seine Beobachtung ist übrigens richtig. Bei der Elementar-Analyse kommt das Minimum Kalk nicht in Betracht und für die nähere Kenntniss des Oels ist dasselbe, sowie für die Technik, ohne Werth.

Eine andere Sache ist es mit den durch schweflige Säure im Leinöl gebildeten kleinen Krystallen. In Wasser sind sie unauflöslich, in Alkohol auflöslich, in Aether mit dem Oel zugleich ganz auflöslich. Es ist also kein Gegenstand, der ausser der Reihe der Fette

1) Annalen Bd. 51. S. 213.

liegt. In dem Oele, welches mit schwefliger Säure behandelt ist, kommt eine ansehnliche Menge Schwefelsäure vor, welche man durch Wasser daraus entfernen kann. Ich habe die kleinen Krystalle nicht weiter untersucht.

Ich muss hier etwas bei Dem verweilen, was so oft abgeschrieben ist, nämlich, dass Schleim und Eiweiss, oder wohl Schleim oder Eiweiss im Leinöl vorkommen, Stoffe, wovon man abwechselnd das Ranzigwerden und das schlechte Trocknen der Oele ableitet, und dieser Meinung muss ich schnurstraks entgegentreten.

In kalt gepressten Oelen, welche stets trübe aus der Presse kommen und durch Ruhe, Filtration oder chemische Mittel (wie z. B. das Patentöl) gereinigt werden müssen, werden solche Stoffe gern erkannt. Man sieht die Oele durch feste Theilchen trübe geworden, aber Niemand hat bis jetzt bewiesen, ob es Schleim, Eiweiss oder etwas anderes ist.

In warm ausgepressten Oelen aber, wie es das Leinöl des Handels ist, kann die Gegenwart von Eiweiss kaum denkbar sein, indem das Eiweiss bei viel niedrigerer Temperatur, als wobei die Samen erhitzt werden, coagulirt. Und der Pflanzenschleim, welcher in der Samenbekleidung anwesend ist, wird bei der Temperatur, welche zum Erhitzen des Samens angewendet, getrocknet, in welchem Zustande er aber weder in fetten Oelen auflöslich noch vertheilbar ist. In frisch gepressten Oelen ist stets eine Trübung. welche durch Ruhe daraus verschwindet, oder durch Filtration mittelst Papiers daraus zu entfernen ist. In welcher Form würden also Schleim und Eiweiss in hellen Oelen gegenwärtig sein können?

Auf folgende Weise konnte ich im Leinöl des Handels weder Schleim noch Eiweiss finden. Es zeigte keine Spur von Trübung,

Warm ausgepresstes Leinöl wurde in einer verschlossenen Flasche mit Bleiessig einige Zeit lang geschüttelt, alsdann 24 Stunden stehen gelassen. Nachdem Wasser hinzugefügt war, schüttelte man das Gemisch auf's Neue und liess absetzen. Es zeigte sich eine Lage Oel an der Oberfläche, welche man weiter waschen konnte. Sie enthielt Bleioxyd und war dadurch mehr trocknend. [1]) Die Consistenz dieses Oeles war ansehnlich, die Farbe rother als von Leinöl.

Auf dem Boden des Gefässes blieb im Wasser eine grosse Menge Stoffe zurück, woraus durch Drücken viel Oeltropfen kamen

[1]) In der zweiten Abtheilung kommen wir hierauf zurück.

und auf die Oberfläche des Wassers stiegen. Aber dies nahm ein Ende, während die Masse weisser Stoffe noch sehr ansehnlich war. Es war ein Gemenge unveränderten Leinöls mit Bleiseife.

Leinöl wird nämlich bereits in gewöhnlicher Temperatur durch Bleiessig für eine kleine Menge verseift, Glycerin abgeschieden und ein leinölsaures Blei gebildet, wovon ein Theil in der Lage Oel, welche über das Wasser kam, aufgelöst wird und das Oel dadurch mehr austrocknend macht, ein anderer ansehnlicherer Theil aber in dem Wasser untersinkt und auf dem Boden zurückbleibt, mit etwas Oel vermischt.

Das gesunkene Gemenge mit Aether ausgezogen, gab zuerst das eingemengte Oel ab, aber weiter auch leinölsaures Blei. In der hellern ätherischen Solution gab Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag von Schwefelblei.

Was in Aether nicht aufgelöst wurde, gab an Alkohol noch etwas ab und liess in Alkohol ein wenig unauflöslich. Dies musste also den sogenannten Schleim enthalten. Aber es wurde ganz in Essigsäure gelöst und Alkohol darauf zugefügt, gab darin keinen Niederschlag mehr. Schwefelwasserstoff zeigte eine ansehnliche Menge Blei an. Es bestand aus Bleiweiss, welches aus dem essigsauren Blei und der Kohlensäure der Luft nebst Wasser gebildet war.

Das in Alkohol Unauflösliche enthielt also keinen Schleim oder Eiweiss. Von nicht wahrnehmbaren Spuren schweige ich. Ich spreche nur von dem, was zu sehen ist.

Die eben erwähnte alkoholische Auflösung wurde an der Luft trübe. Ein Theil derselben wurde verdampft, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt, wobei die Flüssigkeit röthlich gefärbt wurde, später bildeten sich rothe Flocken in der Flüssigkeit. Diese wenigen Flocken waren in Alkohol wieder auflöslich. Jedenfalls ist dies wieder kein Product eines fremden Gemenges in dem Oele, sondern von oxydirter Leinölsäure, worüber später.

Die Flüssigkeit, woraus die rothen Flocken sich abgesetzt hatten, enthielt essigsaures Blei, welches in Aether nicht, aber in Alkohol aufgelöst wird.

Ausser den ganz unbedeutenden Spuren des Stoffes, welcher nach Behandlung mit Essigsäure abgeschieden wurde und bei Erwärmung zu rothen Flocken sich zusammenzog, habe ich auf diesem Wege in dem Niederschlage nichts gefunden, welcher durch

Bleiessig und Leinöl entstand, was nicht zu den wesentlichen Bestandtheilen oder zu den Oxydationsproducten des Leinöls gehört.

Man ist sehr für altes Leinöl zum Anstreichen eingenommen, weil durch langsam eintretendes Eintrocknen mit der Zeit das Oel hell und klar wird.

Wenn das Oel nicht helle ist, d. h. schweben feste Theile darin, so vermischt man das Oel mit seinem Volumen heissen Wassers und schüttelt es. Nach der Ruhe findet man die fremden Theile am Boden des Gefässes. Eine Auflösung von Kochsalz wird dazu ebenfalls angewendet und ist noch besser als einfaches Wasser.

Schüttelt man dagegen gutes Leinöl damit, wie ich stets gebraucht habe, so sieht man keine Spur von fremdartigen Theilen zum Vorschein kommen.

Es ist erklärlich, dass man nur allein ein helles Oel anwenden kann, um gekochtes daraus zu bereiten. Ist es trübe, so wird es beim Kochen gleich dunkel, zuweilen schwarz, je nachdem die Menge fremder fester Theile grösser ist. Filtration ist wohl das einfachste Mittel, um die fremden Stoffe zu entfernen, und da man dadurch den Zweck vollständig erreicht — auch durch Ruhe und Zeit, durch Niedersinken — so kann ich darüber hinweggehen.

Leinöl mit Bleiessig geschüttelt und mit Wasser gewaschen ist helle und enthält 2 pCt. Pb O nach unsern Versuchen, es wird an der Luft roth und giebt einen weissen Bodensatz. Letzterer ist eine Bleiverbindung von oxydirter Leinölsäure (Linoxysäure) und erstere ist dasselbe Product in einer andern Form.

Dieses lehrt, dass in gewöhnlichem Leinöl ein kleiner Theil Leinölsäure bereits mehr oder weniger mit $C_6 H_5 O_3$ lose zusammenhängt und bereits mehr oder weniger vom Oel getrennt ist. Dieser Theil ist es, welcher das Leinöl allein mehr oder weniger röthlich färbt. Mit der Zeit vermehrt er sich, und altes Oel trocknet daher mehr als jüngeres. [1])

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Leinöl wird sehr verschieden angegeben. Einige beweisen einfach, dass Leinöl durch Schwefelsäure raffinirt werde, wie bei Patentöl, während Sacc [2])

[1]) Linolein ist nicht das einzige neutrale Fett, welches durch Bleiessig verseift wird. Playfair (Annal. der Chem. et Pharm. Bd. 37 S. 152) hat Myristin durch Bleiessig verseift. Liebig hat dies nicht gewusst, als er anrieth, Bleiessig anzuwenden, um nicht anwesenden Schleim aus Leinöl zu entfernen.

[2]) Annalen Bd. 51. S. 214.

ganz etwas anderes darüber angiebt. Er sagt, die Schwefelsäure coagulire das Oel, dieses nimmt eine Purpurfarbe an, welche ins Violette übergeht, alsdann ins Schwarze, wobei sich eine grosse Menge schweflige Säure und Ameisensäure entwickle. Nachdem die heftige Wirkung vorüber ist, hat man eine schwarze zähe Masse, welche sich lang ausziehen lässt, und diese Eigenschaft behält sie auch, wenn sie mit Wasser gekocht ist. Sie ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und wird nach Verdampfung desselben unverändert wieder daraus erhalten. Alkalien verändern sie leicht in eine schöne gallertartige, hellgelbe Seife. So spricht Sacc.

Alles hängt hier von der Menge der angewandten Theile ab. Sacc hat sehr viel Schwefelsäure gebraucht. Das Oel wird aber durch weniger Schwefelsäure, wenn man grössere Mengen Oel bearbeitet, gefärbt, purpurfarbig, blau, schwarz, wenn auch keine schweflige Säure oder Ameisensäure entwickelt wird. Eine solche schwarze Masse kann indessen in 24—48 Stunden in kaltem Wasser wieder ganz farblos werden und das Wasser eine wenig gefärbte Oellage an der Oberfläche bekommen. Fremde Beimischungen kommen dabei nicht zum Vorschein, wenn man warm gepresstes Leinöl gebraucht.

Dass das Leinöl auf genannte Weise mit Schwefelsäure behandelt, kein unverändertes Leinöl mehr ist und sich an der Luft nicht als unverändertes Leinöl verhält, werden wir später sehen, wo über mit Säure behandeltes Leinöl gesprochen wird. Sicher ist es indessen, dass bei dieser kräftigen Berührung keine Leinölsäure freigemacht wird, aber die Verbindung der Säure mit $C_6 H_5 O_3$ wird dadurch etwas lockerer, denn Leinöl auf die beschriebene Weise mit starker Schwefelsäure behandelt, wird leichter verseift durch Alkalien als gewöhnliches Leinöl. Bei einer höheren Temperatur wird es anders sein. Das Verseifen durch Säuren bei der Wärme ist bekannt.

Dass in dem mit starker Schwefelsäure behandelten Leinöl keine freie Leinölsäure vorkommt, geht auch daraus hervor, dass es an der Luft nicht roth wird, eine Eigenschaft, welche Leinölsäure in hohem Maasse besitzt.

Anders ist es mit dem Elain, in Leinöl gemischt. Dieses wird durch starke Schwefelsäure in Sulpho-Glycerinsäure und Sulpho-Elainsäure verändert. [1]) Die beiden Letztern sind in Wasser auf-

---

[1]) Fremy Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 65 p. 113.

löslich und darin unzerlegbar. Palmitin und Myristin werden durch starke Schwefelsäure gleichfalls angegriffen und bilden in Wasser ebenso auflösliche Säuren (Fremy). Durch starke Schwefelsäure werden also die in Leinöl eingemischten Stoffe verändert.

Kleinen Quantiiäten, nämlich Mengen von 20 CC. Olivenöl, Leinöl, Mohnöl, Nussöl und Hanföl habe ich eben soviel Schwefelsäure des ersten Hydrats in Volumen bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt. Bei Allen entstand in Farbe und Ansehen dasselbe Object: eine dunkel rothbraune Masse, welche beinahe nicht mehr flüssig war, auch nicht beim Leinöl, und nun entstanden nicht die Farben-Nüancen, welche bei grösseren Quantitäten Leinöl vorkommen, sicher eine Folge grösserer Wärme-Entwicklung.

Wie gesagt, im Ansehen bei Allen derselbe Gegenstand, beim Olivenöl sowohl als bei den vier austrocknenden Oelen, was Bemerkung verdient. Die Hauptsubstanz kann aber nicht dieselbe sein, denn nach Zusatz von Wasser kommen Oele zum Vorschein, welche, sofern die Versuche Fremy's hinsichtlich der nicht austrocknenden Oele mit Schwefelsäure behandelt, richtig sind, ihren ursprünglichen Charakter wieder annehmen, mit anderen Worten: durch Schwefelsäure wird aus Olivenöl kein austrocknendes Oel erzeugt und wir werden sehen, dass Leinöl mit Schwefelsäure behandelt austrocknet.

Die Oele, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt und durch Wasser wieder abgesondert werden, sind beinahe farbelos. Vermischt man diese auf's Neue mit ihrem Volumen Schwefelsäure, so erhält man wieder dieselbe dunkelbraune Masse, woraus Wasser wieder ein farbeloses Oel abscheidet.

Ueber die Veränderungen, welche beim Olivenöl dabei vorfallen, verweise ich auf Fremy. Was ich davon beim Leinöl gefunden habe, bespreche ich später. Ein Contact der Oele mit Schwefelsäure in dem genannten Verhältnisse während eines Monats hebt ihr Bestehen auf. Wasser stellt die Oele nicht mehr her. Es bleiben dunkel gefärbte feste Stoffe zurück, sowohl bei austrocknenden Oelen als bei dem nicht austrocknenden Olivenöle.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Leinöl wird später ausführlich gesprochen. Hier erinnere ich nur, dass Bromeis[1]) durch Einwirkung dieser Säure auf Leinölsäure keine Pimelinsäure, Adipinsäure u. s. w. erhalten hat, wie Elainsäure giebt, sondern

1) Annalen Bd. 35. S. 110.

erst eine dunkelrothe, zähe Masse, welche nach fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure verschwand, und ausser einer Säure, welche er für Margarinsäure hielt, viel Suberinsäure nnd viel Sauerkleesäure gab. — Sacc hat diese Beobachtung von Bromeis später bestätigt, aber nicht zuerst berichtet. [1]) Die dunkelrothe, dicke zähe Masse von Bromeis ist mit dem identisch, was ich rothe Linoxysäure genannt habe und welche auch durch einfache Oxydation von Leinölsäure an der Luft erhalten werden kann, sowie auf viele andere Weisen. Auch Sacc hat sie bereitet.

Rowney [2]) hat Ammoniak auf fette Oele einwirken lassen und auch auf Leinöl. Er vermischte 1 Vol. Olivenöl mit 2 Vol. Alkohol und 4 Vol. flüssigen Ammoniak in einer Flasche, welche halb damit gefüllt war und liess das Gemenge unter wiederholtem Schütteln lange auf einem mässig erwärmten Platze stehen. Nach einiger Zeit entstand eine immer zunehmende Menge einer festen weissen Substanz, worin zum Schlusse beinahe die ganze Masse Olivenöl übergeht. Man mischte diese mit Wasser, presst und krystallisirt aus Alkohol.

Gut gereinigt erhält man die Substanz ganz weiss, während in dem ammoniakalischen Wasser dunkel gefärbte öl- und harzartige Stoffe zurückbleiben, welche sich in der Menge nach den verschiedenen Oelen richten.

Nach Art der Oele war die Menge der weissen Substanz verschieden, und auch die Zeit zu ihrer Bildung. Rowney nennt sie Amide. Ich nehme deren zwei an, eine von nicht trocknenden und eine von trocknenden Oelen erhalten:

Von Mandelöl ist sie C_{36} H_{35} NO_2
„ Leinöl „ „ C_{34} H_{35} NO_2.

Erstere entsteht in ansehnlicher Menge, letztere in geringerer und ist von einer grossen Menge einer gefärbten harzartigen Materie begleitet, wovon im Mandelöl nur wenig gebildet wird. Aus Mohnöl erhielt er ein Amid, welches die Zusammensetzung desjenigen des Mandelöls hatte.

Die Linoleinsäure scheint im Leinöl die gefärbte harzartige Substanz zu bilden. Rowney hält die weissen Amide aus Leinöl, Mohnöl und Crotonöl für Margaramide; die aus Mandelöl und Robbenthran für Oleinamide und das aus Ricinusöl für Ricinolamide.

Rowney hat nun sehr viele gefärbte harzartige Producte bei

---

[1]) Annalen Bd. 51. S. 221.

[2]) Jahresb. 1855 S. 531.

Einwirkung von Ammoniak auf austrocknende Oele gefunden, wenige bei Einwirkung auf nicht trocknende, während die Production der weissen Amide gerade umgekehrt war. Dies giebt zur Vermuthung Anlass, dass in nicht trocknenden Oelen ebenso eine gewisse Quantität Linolein vorkommt, als in trocknenden Oelen eine gewisse Quantität Elain u. s. w. gefunden wird.

Das Amid, welches Rowney aus Leinöl erhalten hat, gehört sicher nicht zu den Producten seiner trocknenden Bestandtheile, sondern anderen Einmischungen, welche auch in nicht austrocknenden Oelen vorkommen.

So lehren denn diese Versuche von Rowney, wie es scheint, dass austrocknende und nicht austrocknende Oele wechselweise einen Theil derselben Einmischungen gemein haben. Ich wiederhole es, ausser den weissen Amiden, welche in grossen Quantitäten in nicht trocknenden, in kleinen in trocknenden Oelen gebildet werden, wird ein gefärbtes harzartiges Product gebildet und zwar viel in trocknenden und wenig in nicht trocknenden Oelen. Ich komme später darauf zurück.

Uebrigens enthalte ich mich des Urtheils über die Znsammensetzung der sogenannten Amide von Rowney, weil ich sie nicht untersucht habe.

Was die mehrmals genannten gefärbten harzartigen Producte betrifft, so ist aller Grund vorhanden, sie für rothe Linoxysäure, hier in Verbindung mit Ammoniak, zu halten. [1])

Lefort[2]) ist der Meinung, dass die hellen Oele, austrocknende und nicht austrocknende, gleichmässige Gemenge oder gleichmässige Verbindungen der Fette sind, welche darin vorkommen. Er stellt denn auch für jedes Oel eine Formel auf. Das Oel von süssen Mandeln, das fette Oel von bittern Mandeln, von Kohlsamen (Brassica campestris var. oleifera), von Sesam (Sesamum orientale) nennt er $C_{20}\ H_{18}\ O_4$, von Cannabis Sativa und von Nüssen $C_{22}\ H_{22}\ O_4$, von Leinsamen $C_{30}\ H_{28}\ O_4$ u. s. w., dies scheint mir aber ohne Werth zu sein. Aber Lefort liess Chlor auf die Oele einwirken, welches von allen Oelen aufgenommen wurde und zwar unter Bildung von Salzsäure (auch Brom). Er leitete Chlor in ein Glas, worin Oel und Wasser wären, und erwärmte bis zu 50^0 — 80^0.

---

1) Gottlieb (Annalen Bd. 57 S. 47) hat von der gefärbten Substanz bei Verseifung von Elainsäure erhalten und gesehen, dass sie ein anderes Aeq. Gew. hat, als reine Oelsäure.

2) Journ. de Pharm. Tom. 23 p. 278 et 342 et Tom. 24 p. 113.

Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, die Chlorverbindung in Aether aufgelöst und mit Wasser niedergeschlagen um alle Salzsäure zu entfernen und getrocknet.

Es ist nun merkwürdig, dass er für sämmtliche Oele dieselben Mengen Chor erhält z. B. für die Oele, welche er durch C_{20} H_{18} O_4 bezeichnet, erhält er 17,5 pCt. Chlor und 32,5 pCt. Brom. Für die, welche er durch C_{32} H_{22} O_4 bezeichnet, bekommt er 27,5 Chlor und 46,5 pCt. Brom. Für Leinöl, nach ihm C_{30} H_{28} O_4 erhält er 22,5 Clor aus. 40,75 Brom u. s. w.

Ein Unterschied zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen ersieht man aus den aufgenommenen Mengen Chlor und Brom nicht, denn Olivenöl und Mohnöl, ein nicht trocknendes und eintrocknendes Oel sind nach ihm beide C_{36} N_{32} O_4 und jedes Oel bildet dieselbe Chlor- und Bromverbindung, enthaltend 20,75 pCt. Chlor oder 36,5 pCt. Brom.

Ferner findet Lefort, Andern gegenüber, dass Stearinsäure und Palmitinsäure mit Chlor oder Brom keine Verbindung bilden, wohl Elainsäure, Stearin, Palmitin, Elain; von Glycerin hatte Pelouze dies bereits bewiesen.

Lefort gibt nun folgende Mengen Chlor und Brom in 100 Theilen der Verbindung an:

Verbindung von	Chlor	Brom
Stearin	21,3	36,0
Margarin	19,1	35,1
Elain	22,1	36,7
Elainsäure	20,5	36,5.

Letztere soll C_{36} $(H_{32}$ $Cl_2)$ O_4 und C_{36} $(H_{32}$ $Br_2)$ O_4 sein, was in der That mit der Berechnung (20,2 und 36,4) gut übereinstimmt.

Ferner sah er, dass durch Chlor und Brom aus Stearin, Palmitin, Elain kein Glycerin frei wird, dass aber Chlor oder Brom sich mit Jedem dieser Glyceride unter Entweichung von Wasserstoff als solche verbinden. Da nun die Aequivalents-Gewichte dieser drei Glyceride wenig verschieden sind, fallen die Mengen Chlor oder Brom, welche mit Jedem dieser drei verbunden werden, ungefähr gleich aus.

Ich würde die ganze Untersuchung von Lefort nicht besprochen haben, wenn nicht die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit dabei vorkäme, dass trocknende und nicht trocknende Oele, deren Hauptsäuren in der Menge sehr unterschieden sind, sich Chlor

gegenüber auf dieselbe Weise verhalten sollten, eine Eigenthümlichkeit, welche um so bemerkenswerther ist, als Glycerin-Aether (C_6 H_5 O_3) von trocknenden Oelen durch Sauerstoff so äusserst leicht entwickelt wird, um oxydirt zu werden und Lefort sagt, dass Chlor diesen nicht angreift oder entwickelt.

Ich hatte bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Anwendung von Wasser, trockenes Chlor in eine Flasche, worin Leinöl war, geleitet. Es entwickelte sich gleich eine ansehnliche Menge Salzsäure. Das Oel wurde zuerst dunkel von Farbe, alsdann klar und fest. Diese Substanz ist in gewöhnlichem Alkohol sehr wenig, sehr leicht aber in Aether löslich, durch Kali wird sie gleich zu einer hellen Seifen-Auflösung verändert, Säuren sondern daraus fette Säuren ab.

Die leichte Verseifung durch Alkalien schützt nicht dafür, dass Lefort's Ansicht richtig ist, dass das Chlor den Glycerin-Aether in dem Oele unangegriffen gelassen habeu sollte.

Ich habe übrigens diese Substanzen nicht näher studirt. Man müsste sie aber auch von Leinölsäure und nicht von dem Gemenge Leinöl bereiten, wenn sie einiges Gewicht haben sollten. Von Palmitinsäure weiss man, dass sie bei 100° mit Chlor in Berührung kommt, HO, C_{32} (H_{27} Cl_4) O_3 giebt. Von Stearinsäure, dass sie HO, C_{36} (H_{25} Cl_{10}) O_3 werden kann. Von Elainsäure, dass sie ebenso H für Cl auswechseln kann. Linoleinsäure soll gleichartiges geben, ohne dass deshalb die Leinölsäure auf gleiche Linie mit andern Fettsäuren gestellt zu werden braucht.

Baeyer[1]) hat durch Brom von Elainsäure C_{72} H_{65} Br_3 O_8 erhalten, wobei sich also die molecule Oelsäure verdoppelt hat. Daraus wird durch Silberoxyd C_{36} H_{34} O_6 erhalten, ein dickes Fluidum von ranzigem Geruche.[2])

Produkte der Verseifung austrocknender Oele.

Das beste Mittel, die Art neutraler fetter Substanzen kennen zu lernen, ist, sie zu verseifen. Dies ist mit Leinöl geschehen und man hat daraus gelernt, dass in Leinöl eine andere Säure vorkommt, als in Olivenöl, welche andere Oelsäure man trocknend nennt.

Leinöl liefert bei dem Verseifen, wie wir sehen werden:

---

[1]) Erdmann's Journal Bd. 93. S. 227.

[2]) Ueber Einwirkung von Chlor auf Acrolein, siehe Aronstein in Annal. Suppl. Bd. 3. S. 180.

Glycerin . . .	$C_6\ H_8\ O_6$	
Leinölsäure . .	$C_{32}\ H_{28}\ O_4$	
Elainsäure . .	$C_{36}\ H_{34}\ C_4$	oder jedenfalls eine Elainsäure
Palmitinsäure .	$C_{32}\ H_{32}\ O_4$	
Myristinsäure .	$C_{28}\ H_{28}\ O_4$.	

Diese sind im Leinöl zu Glycerin-Aether-Salzen verbunden, wovon aus der Analogie der Oele erkannt werden möge, dass sie Glyceride mit 3 Aeq. Säure sind, wenngleich dies noch nicht bewiesen ist. Andere Producte liefert die Verseifung von Leinöl nicht, ausser Oxydations-Producte von Leinölsäure, die niemals fehlen, wenn man an der Luft verseift.

Ich behandle erst die Frage, ob die austrocknenden Oele Glyceride mit 3 Aeq. Säure sind, nachher ob flüchtige Fettsäuren aus den Oelen zu bekommen sind.

Menge nicht flüchtiger fetter Säuren, welche man aus austrocknenden Oelen erhält.

Die Bestimmung der Menge Glycerin, welche man beim Verseifen eines Fettes erhält, ist nicht ohne Schwierigkeit. Im Wasserbade verdampft, verflüchtigt sich dasselbe bereits mehr oder weniger [1]) und wird darin auch nicht wasserfrei [2]).

Also habe ich es für besser gehalten, die Menge fetter Säuren bei der Verseifung austrocknender Oele erhalten, zu bestimmen. Aber auch hierbei sind Schwierigkeiten.

Chevreul fand [3]) für 100 Th. folgender Fette:

	Schaafsfett	Schweinefett	Menschenfett	Elain Schweinefett	Elain Menschenfett
Glycerin . .	8,0	8,82	9,66	9	9,8
Fette Säuren	96,5	95,9	96,18	94	95.

Die Menge Fettsäure, die man bekommen muss beim Verseifen von Glyceriden mit 3 Aeq. Fettsäure, ist in einigen Beispielen die folgende für 100 Th. der Fette:

Stearin	giebt	95,7	Stearinsäure
Palmitin	„	95,3	Palmitinsäure
Myristin	„	94,7	Myristinsäure

1) Strecker Org. Chemie 1863 S. 348.
2) Chevreul Récherches sur les corps gras p. 339.
3) Ebenso p. 341 und 266.

Laurin	giebt	94,0	Laurinsäure
Elain	„	95,7	Elainsäure
Linolein	„	95,2	Linoleinsäure.

Hieraus kann man also mehr oder weniger ableiten, wieviel man aus Gemengen dieser neutralen Fette erhalten muss.

Ausser Olivenöl, welches ich mit Ka O verseift habe, sind die übrigen fetten Oele durch Na O verseift und zwar in einem Wasserbade. Bei austrocknenden Oelen giebt Na O hellern Seifenschleim, welcher bei Leinöl leicht entsteht. Farbelos ist derselbe bei Leinöl und Mohnöl und wenn das Oel frisch ist, auch bei Nuss- und Hanföl; gefärbt bei Oelen, die älter sind; bei sehr alten Oelen dunkler gefärbt [1]).

Je älter das Oel ist, desto schneller geschieht das Verseifen, es wird aber nie die erforderliche Menge Fettsäuren erhalten, weil bei dem sauergewordenen Oele flüchtige Fettsäuren entstanden sind, welche nicht mit gewogen werden. Ist Laurinsäure in den verseiften Fetten, so wird ein Verlust erlitten, da sie bei 100° bereits sehr bemerkbar flüchtig ist; ebenso mehr oder weniger Myristinsäure.

Die Seifenschleime werden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Fettsäuren durch ein Filter geschieden, mit Wasser gewaschen, durch Alkohol gelöst und der Alkohol verdampft, schliesslich bei 100° der Rückstand zu constantem Gewichte getrocknet. Auf diese Weise wurde von 100 Th. der Oele an fetten Säuren erhalten:

Leinöl frisch bereitet	Leinöl des Handels	Mohnöl frisch bereitet	Mohnöl des Handels	Nussöl ganz frisch
95,4	95,0	94,0	94,5	94,3

1) Die braune Farbe, welche alte Fette beim Verseifen mit einem Alkali annehmen, kann von Hexacrolsäure (Claus Annal. B. 124 S. 122) herrühren. Bei dem Versauren der Fette wird der Glycerin-Aether loser gebunden; ein Alkali kann, darauf einwirkend, Hexacrolsäure bilden. Claus sah durch eine wässerige Kalilauge von Acrolein die Säure entstehen. (HO, C_{36} H_{23} O_{11} d. i. 6 × C_6 H_4 O_2). Der Verlust im Gewichte, welchen alte Fette beim Verseifen erleiden, kommt bei den austrocknenden Oelen nicht dem Linolein zu, im Gegentheil, dieses giebt beim Aelterwerden der Oele Vermehrung im Gewichte und zwar durch Aufnahme von Sauerstoff. Es ist an erster Stelle das in austrocknenden Oelen eingemischte Elain, welches versauert und dabei unter Bildung flüchtiger Fettsäuren beim Verseifen Gewichtsverlust giebt.

Nussöl des Handels	Nussöl sehr alt	Hanföl frisch bereitet	Olivenöl alt
90,4 90,9[1])	87,7[2])	93,1[3])	93,8.

Diese Resultate sind sprechend genug. In den beiden Leinölen haben wir ganz zurück, was wir als Hydrate der fetten Säuren, nach 3 Aeq. anhydrische Säuren mit 1 Aeq. $C_6 H_5 O_3$ verbunden, berechnet, erhalten mussten. Rechnen wir hier nur in den Leinölen ein Gemenge von Linolein, Palmitin und Myristin, so musste das Resultat zwischen 95,3 und 94,7 sein.

In dem Mohnöl haben wir hier ein Gemenge von Linolein, Myristin und Laurin beinahe wieder, was erhalten werden muss, nämlich zwischen 95,2 und 94,7 und 94,0. Laurinsäure ist bei 100° mehr oder weniger flüchtig, darum ist etwas weniger erhalten.

Im frischen Nussöl, worin mit Linolein viel Laurin und etwas Myristin vorkommt, erhielten wir wieder beinahe, was wir haben mussten, nämlich zwischen 95,2 und 94,0. Aber doch etwas zu wenig, wegen der grössern oder geringern Flüchtigkeit der Laurinsäure [4]).

Alle andern nicht frischen Oele geben zu wenig an festen fetten Säuren beim Verseifen, nämlich 2—4 pCt. und das sehr alte Nussöl selbst beinahe 6 pCt.

Man sieht, dass bei älter werdenden Oelen flüchtige Fettsäuren gebildet werden, welche aus dem Oele nur theilweise sich verflüchtigen, die aber beim Verseifen frei werdend, mit dem Alkohol, welcher sie auflöst und während des Trocknens bei 100° verdampfen und also als fette Säuren nicht mit gewogen werden.

---

[1]) Gelb gefärbt.

[2]) Braun gefärbt.

[3]) Gelb gefärbt.

[4]) Marson und Sthamer (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 41 S. 333 und Bd. 53 S. 390) berechnen für Laurin (Laurostearin, Pichurimtalg) $C_{54} H_{50} O_8 = 2 (C_{24} H_{23} O_3) C_6 H_4 O_2$. Aber ihre Resultate C = 6 stimmen mit der normalen Zusammensetzung der neutralen Fette überein: 3 Aeq. anhydrische Säure auf 1 Aeq. Glycerin-Aether.

	Marson		Sthamer		Berechnet		Berechnet	
C	73,2	73,5	73,5	73,3	54	74,0	78	73,4
H	11,7	11,6	11,5	11,5	50	11,5	74	11,6
O	15,1	14,9	15,0	15,2	8	14,6	12	15,0

$C_{78} H_{74} O_{12} = 3 (C_{24} H_{23} O_3) C_6 H_5 O_3$.

Ich habe das letztere denn auch früher berechnet, und hier im Texte angeführt.

Das Olivenöl, welches 95,7 — 95,3 geben musste, wenn es frisch gewesen wäre, gab nur 93,8 und also beinahe 2 pCt. zu wenig [1]). Es ist das Elain desselben, welches hier flüchtige Fettsäuren gegeben hat.

Leinöl versäuert langsam und giebt beim Verseifen von älterm Oel wenig Verlust. Mohnöl versäuert schneller und Nussöl sehr schnell. Daher denn auch ganz andere Resultate beim Trocknen dieser drei Oele, wie man später sehen wird.

Hieraus entsteht aber auch ein Complex von Zuständen, wodurch es sehr schwer fällt, immer genügende Rechenschaft zu geben.

Bei der reinen Linoleinsäure und dem reinen Linolein wird dies keine Schwierigkeiten darbieten (die trocknende Grundlage der austrocknenden Oele). Es sind das Elain, Laurin, Myristin, Palmitin in den austrocknenden Oelen, welche die Erklärung von dem, was bei dem Trocknen vorgeht, zuweilen sehr erschweren. Ohne befriedigende Kenntniss über das Ranzigwerden der letztgenannten Fette, ist es unmöglich, ihrer Veränderung im Leinöl, Mohnöl und Nussöl auf die Spur zu kommen, denn das Ranzigwerden dieser Fette ist bis jetzt noch nicht erklärt. Zu zeigen, worauf es beim Trocknen der austrocknenden Oele an- und dem darin enthaltenen Linolein zukommt und was die Veränderung des eingemengten Palmitins, Myristins, Laurins, Elains betrifft, wird im Folgenden nicht aus den Augen gelassen werden.

Dass beim Ranzigwerden fette riechende Säuren gebildet werden, ist Jedem, der ranzige Fette gerochen hat, bekannt.

Aber wo beginnt das Ranzigwerden und wo endigt es? Erzeugt Stearin Palmitin, erzeugt Palmitin Myristin, erzeugt Myristin Laurin, erzeugt Laurin Caprin, erzeugt Caprin Caprylin, erzeugt Caprylin Capron u. s. w.? Und wird dann bei dem Ranzigwerden vom Glycerin-Aether etwas oxydirt, und wird dann die flüchtige Säure frei?

Von allem diesem kann man nichts mit Sicherheit als bekannt voraussetzen, es ist aber wahrscheinlich, denn alle Fette können ranzig werden: Stearin, Palmitin kann Geruch gebend werden, d. h. Caprinsäure, Capryl-Capron- selbst Baldrian- und Buttersäure geben. Je höher sie aber in der Reihe $C_n H_n O_4$ sich befinden, desto träger versäuern sie und sind sie rein, so sind sie sehr beständig.

---

[1]) Hier ist gutes Olivenöl selten und man bezieht es gewöhnlich von ausserhalb.

Es ist dies für den Gebrauch der Oele in der Malerei und beim Anstreichen eine Sache von grosser Wichtigkeit. Man verlangt alte Oele. Sie sind aber ranzig, oder auf dem Wege ranzig zu werden. Das ranzige Oel verflüchtigt sich und hinterlässt in der Farbenschicht festere, also zerbrechliche Theile. Oele, welche Palmitin und Myristin enthalten, wie Leinöl, werden in dünnen Schichten träger zerbrechlich als Mohnöl und Nussöl, welche kein Palmitin enthalten, aber Myristin und Laurin enthalten, da letztere sich mehr den eigentlich flüchtigen Fettsäuren nähern und also beim Ranzigwerden leichter darin übergehen.

Obgleich ich es nicht beweisen kann, dass bis jetzt noch die Mittel fehlen, sie rein zu bereiten, glaube ich doch, dass reines Linolein nicht fähig ist, ranzig zu werden und dass alle austrocknenden Oele, welche ranzig werden, nur dieses dem Gehalte an Elain, Palmitin, Myristin u. s. w., vorzüglich aber dem Elain verdanken.

Flüchtigkeit der festen fetten Säuren.

Ich habe die Flüchtigkeit der fetten Säuren, womit wir bei den austrocknenden Oelen zu thun haben, absichtlich untersucht, und zwar bei 80°, alle vertheilt über eine Oberfläche von 20 □Centim.

Palmitinsäure in einer Menge von 0,2495 über die Oberfläche vertheilt, verlor in 6 Stunden nichts bemerkbares.

Myristinsäure 0,2525 verlor 0,0305, d. s. 12,1 pCt.

Laurinsäure 0,377 verlor 0,119 d. s. 31,6 pCt.[1])

In längerer Zeit und bei grösserer Oberfläche würden die beiden letztern nothwendig ganz sich verflüchtigt haben.

Die getrockneten Schichten der austrocknenden Oele, welche an der Luft trocken geworden und darauf bei 80° erwärmt worden, müssen an Gewicht verlieren, sofern sie Myristinsäure oder Laurinsäure enthalten.

Leinöl enthält Palmitin und Myristin, welche beim Trocknen des Leinöls an der Luft fette Säuren werden. Wird an der Luft in dünnen Lagen getrocknetes Leinöl bei 80° erwärmt, so verflüchtigt sicher etwas von der Myristinsäure.

---

1) Die Versuche wurden auf blechernen Platten vorgenommen. Die beiden letzten Säuren hatten das Zinn des Blechs stark oxydirt, etwas, was ich von diesen Säuren nirgends aufgezeichnet finde.

Mohnöl enthält Myristin und Laurin; bei 80° müssen getrocknete Lagen dieses Oels viel mehr verlieren.

Nussöl enthält viel Laurin. Das getrocknete Oel muss also bei 80° sehr viel verlieren, was wir später auch sehen werden.

Bemerkenswerth ist es, dass Elainsäure aus Olivenöl bei 80° in 6 Stunden nichts verliert und nichts im Gewichte zunimmt. Es war reine und ganz farblose Elainsäure. Als man dieselbe unter denselben Umständen wie die übrigen fetten Säuren auf eine Oberfläche von 20 □Centim. in einer Menge von 0,410 brachte, hatte dieselbe in 6 Stunden weder an Gewicht noch Farbe eine Veränderung erlitten. Elainsäure verflüchtigt sich also in dieser Zeit und Temperatur nicht [1]).

Flüchtige Fettsäuren aus Leinöl.

Wenn man Leinöl warm ausgepresst, mit Natrum [2]) in einem verschlossenen Kolben auf einem Wasserbade verseift, nimmt man einen Geruch wahr, wie der von gewöhnlichem Thran. Schon diese einfache Thatsache weist auf die Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren hin, welche bei der Verseifung frei werden und wovon während des Verseifens Spuren entweichen, wie dies bei den Salzen flüchtiger Fettsäuren der Fall ist.

Leinöl wurde in einer Retorte mit Natron im Wasserbade verseift und nach dem Verseifen Schwefelsäure zugefügt und destillirt. Das Destillat wurde aufs Neue der Destillation unterworfen, worauf eine helle Flüssigkeit überging ohne Fetthäutchen. Sie reagierte schwach sauer, hatte einen schwachen Geruch, schwächer als die Seife vor dem Erwärmen mit Schwefelsäure hatte. Mit Barytwasser erhielt man keine Spur eines unauflöslichen Salzes, aber das erhaltene farblose Destillat wurde mehr oder weniger gelb dadurch gefärbt.

Salpetersaures Silber und Ammoniak entfärbten das Destillat ein wenig und setzte beim Erwärmen eine Spur von Silber ab. Das Destillat wurde mit Barytwasser gesättigt und verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, filtrirt und verdampft. Es blieben keine Spuren von Krystallen zurück. Salpetersaures Silber und Bleiessig erzeugten Spuren von weissen Niederschlägen.

---

1) Das Blech war nicht angegriffen.

2) Es wurde eine wasserhelle Seife erhalten, welche dieselbe Farbe wie Leinöl hatte und nicht dunkler war.

Flüchtige Fettsäuren sind aus gewöhnlichem Leinöl also nur in wahrnehmbaren Spuren abzusondern.

Chevreul [1]) erhielt aus gewöhnlichem Thran nur Spuren von flüchtiger Fettsäure durch Verseifung.

Mohnöl mit Bleioxyd und Wasser verseift, ertheilt der Seife, wenn sie warm ist, einen angenehmen Geruch nicht unähnlich dem von Bittermandelöl, aber eine Trennung dieser Substanz ist nicht möglich.

Würden wir die anderen Oele (S. 19 genannt), ebenso wie Leinöl behandelt haben, so würden wir so viele flüchtige Producte erhalten haben, als in den alten Oelen, ungefähr an 95—94 pCt. fehlt, wodurch die mittlere Menge der aus frischen Oelen zu erhaltenden nicht flüchtigen Fettsäuren ausgedrückt werden kann. Die (auf Seite 22) erwähnten Bestimmungen waren indess für unseren Zweck hinreichend. Wir haben nämlich das Trocknen der Oele — um ein festes Maass zu haben — durch Wägen bestimmt. Wenn wir später die Versuche mittheilen, wird man sehen, dass alte trocknende Oele weniger an Gewicht zunehmen, als frische, weil sie dabei die bereits praeexistirenden flüchtigen Fettsäuren verlieren. Ich mache hierauf mit Nachdruck aufmerksam, da man ohne diese Thatsache anzuführen, die Resultate nicht verstehen kann.

Nicht flüchtige Fettsäuren austrocknender Oele. Geschichte. Linoleinsäure.

Den ersten Unterschied zwischen Oelsäure aus nicht trocknenden und aus trocknenden Oelen machte Sacc [2]). Er hatte sich zur Säure aus Leinöl bestimmt. Das Oel wurde kalt gepresst und war etwas dicker, als gewöhnliches Leinöl. Durch Verseifen mit Bleioxyd, Ausziehen der Bleiseife mit Aether und Zerlegung des in Aether Auflöslichen durch Schwefelwasserstoff, erhielt Sacc Leinölsäure von folgender Zusammensetzung:

			Berechnet	Sacc
C	75,5	75,6	46	76,0
H	10,6	10,6	39	10,7
O	13,9	13,8	6	13,3

Diese Resultate können auch noch ausgedrückt werden durch:

[1]) Réch. sur les corps gras. p. 302.

[2]) Annalen der Chem. und Pharm Bd. 51 S. 213.

			C_{32} H_{28} O_4 erfordert
C	32	75,5	76,2
H	27	10,6	11,1
O	4,4	13,9	12,7.

Wenn die Zusammensetzung der Leinölsäure C_{32} H_{28} O_4 ist, so folgt hieraus, dass Sacc eine mehr oder weniger oxydirte Leinölsäure zerlegt hat. Er hat die Zusammensetzung seiner Leinölsäure, welche Elainsäure enthielt nicht durch Bereitung von Salzen derselben controllirt.

Die Leinölsäure von Sacc giebt mit Acidum hyponitricum keine Elaidinsäure, aber mit Salpetersäure eine harzartige, klebrige Substanz und zugleich Korksäure. Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure wird die harzartige klebrige Substanz selbst in Korksäure verwandelt.[1]) Das leinölsäure Blei in Aether gelöst, wird ebenso in eine gefärbte harzartige Substanz verändert, wenn die Auflösung in Berührung mit der Luft verdampft wird. Es setzt sich ein weisses Pulver ab, und es wird ein gallertartiges braunes Bleisalz gebildet, welche beide nicht näher durch Sacc untersucht sind.

Wird die ätherische Auflösung des Bleisalzes von Leinölsäure auf Holz gestrichen, so entsteht eine harte zerbrechliche Schicht, die leicht abspringt. Nach Sacc ist es Palmitin, welches im Leinöl vorkommt, wodurch ein Bleifirniss von Leinöl als solcher nicht zerbrechlich wird, aber zäh bleibt. Diese Bemerkung ist theilweis richtig.

Von Schüler[2]) wurde sorgfältiger die Leinölsäure bereitet, als von Sacc. Er verseifte das Leinöl durch Natrum, reinigte die Seife durch Kochsalz, lösste sie in Wasser auf, präcipitirte mit Chlorcalcium, presste das Präcipitat, behandelte es mit Aether, wodurch, wie Schüler sagt, palmitinsaurer Kalk unauflöslich blieb und leinölsaurer Kalk aufgelöst wird (gemischt mit ölsaurem Kalk). Diese Auflösung wird durch Salzsäure zerlegt, die Fettsäure durch Aether aufgenommen und die Auflösung in einem Strome von Wasserstoff bei niedriger Temperatur verdampft.

---

[1]) Unter den Zerlegungsproducten von Elainsäure durch Salpetersäure fand Bromeis (Gmelins Handbuch von Kraut Bd. 7 S. 1489) unter andern, wenn die Zerlegung vollkommen war, eine Säure von 80° Schmelztemperatur und bei 70° fest werdend, welche mit Kali eine rothe Seife bildete und aus der Seife wurde durch eine Säure ein dickes braunes Oel abgeschieden. Hier wird man wieder an das erinnert, was Leinölsäure giebt. Redtenbacher spricht ebenso über ein Zersetzungsproduct der Oelsäure, welches sich mit blutrother Farbe verseift. Das ist die Farbe, welche Linoxysäure besitzt.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 101 S. 252.

Schüler hielt diese Säure nicht für rein; es wurde ein Barytsalz davon bereitet, welches umkrystallisirt (?) wurde, durch Aether ausgezogen, die ätherische Solution durch Salzsäure zerlegt und die Auflösung der Fettsäure in Aether in einem Strome von Wasserstoff, vom Aether befreit.

Auch diese Säure von Schüler enthält mit Linoleinsäure eine Elainsäure, wie wir später sehen werden.

Er fand dafür:

C	76,1	75,9	76,2	32	76,2
H	11,4	11,1	10,9	28	11,1
O	12,5	13,0	12,9	4	12,1

Salze, welche Schüler davon bereitete, gaben ihm eine Menge Basis, die ihn zu der Ansicht brachten, dass nicht C_{32} H_{28} sondern C_{34} H_{30} in der Leinölsäure anwesend sein, eine Ansicht, welche er später wieder verliess.

Die Säure von Schüler war hellgelb, sehr flüssig, spec. Gew. bei 14⁰ 0,9206, reagirte schwach sauer, schmeckte erst gelinde nachher beissend in der Kehle, wie Ricinusölsäure und wurde nicht fest bei — 18°. In einem Platinatiegel hatte sie an der Luft in 10 Wochen 2 pCt. (?) an Gewicht zugenommen und war dabei dickflüssig geworden. (Die Dicke der Schicht ist nicht angegeben und die Menge also von keinem Werthe). Auf Holz ausgestrichen, gab sie eine firnissartige Decke, auf Glas nicht; die Schicht wurde nur zähe. Mit Salpetersäure wurde sie dick und roth. Elaidinsäure wurde aber nicht gebildet, sagt Schüler.

Mehr ist von Leinölsäure nicht bekannt.

In den chemischen Verhandlungen und Untersuchungen Th. II S. 184, ist eine Untersuchung von Mohnölsäure mitgetheilt. Mohnöl ist, wie Leinöl ein austrocknendes Oel und wie sehr auch im Mohnöl andere Beimischungen und in anderer Menge vorkommen, als im Leinöl, so war doch Grund vorhanden, die freie Oelsäure, welche man aus beiden Oelen erhielt, für ein und dieselbe zu halten.

Man verseifte Mohnöl mit Kali, zerlegte durch Kochsalz, lösste die Natronseife in Wasser auf, setzte viel Ammoniak hinzu und präcipitirte mit Chlorbarium oder Chlorcalcium. Diese Seifen gepresst und an der Luft getrocknet, wurden mit Aether behandelt, wodurch ein Theil unauflöslich zurückblieb. Die ätherische Auflösung verdampft, hinterliess mohnölsauren Baryt oder Kalk.

Wenn diese Salze mit Alkohol behandelt, werden sie gefärbt und klebrig in Folge der Oxydation der Mohnölsäure, was also mit

dem Resultate Sacc's über leinölsaures Blei im Einklange steht. Auch waren die Mengen Basen in dem mohnölsauren Baryt und Kalk wechselnd. Durch Weinsteinsäure wurde nun aus dem Kalksalze die Fettsäure abgeschieden, diese in einem Wasserstoff-Strome bei 100° getrocknet und dann zerlegt. Die Analyse gab ebenso wie von einem Kalksalze für die freie Säure C_{32} H_{28} O_4, also übereinstimmend mit Schüler's Leinölsäure. Die Salze von Natron, Baryt und Kalk wurden alle an der Luft dunkel von Farbe, klebrig und zähe und zeigten einen eigenthümlichen Geruch.

Das Oel von Madia sativa, ein austrocknendes, giebt bei Verseifung eine feste Fettsäure, welche bei 60° schmilzt und also wahrscheinlich Palmitinsäure ist und nach Boussingault[1]) eine flüssige Fettsäure von der Zusammensetzung:

			Berechnet
C	76,0	32	76,2
H	11,0	28	11,1
O	13,0	4	12,2.

Die Säure von Boussingault hat die Zusammensetzung von Leinölsäure und Mohnölsäure. Es ist ein Name für alle hinreichend. Ich habe den der Leinölsäure stets gebraucht.

So weit unsere Kenntniss von der Zusammensetzung der eigenthümlichen Oelsäure, welche in trocknenden Oelen vorkommt.

Mit Recht kann man über die Zusammensetzung von Leinölsäure als C_{32} H_{38} O_4 Zweifel aufwerfen, da in Leinöl Elain vorkommt und ebenso, obgleich weniger in Mohnöl und das Gemenge für einfache Linoleinsäure gehalten ist.

Wenn 8 Aequivalente Linoleinsäure C_{32} H_{28} N_4 mit 1 Aequivalent Elainsäure C_{36} H_{34} O_4 in dem, was Schüler Linoleinsäure nennt, existiren sollen, würde man haben:

					Berechnet	C_{32} H_{28} O_4 giebt
C	36	+ 256	=	292	76,2	76,2
H	34	224		258	11,2	11,1
O	4	32		36	12,6	12,7

Die Sache verbirgt sich hier im Wasserstoff, wovon Schüler

1) Boussingault machte bereits im Jahre 1842 die Bemerkung, dass in dieser Linoleinsäure von Madia Elainsäure eingemengt sein könne. Diejenigen welche sich mit der Säure der austrocknenden Oele beschäftigten, haben dies nicht bemerkt. (Comptes Rendus Tom 14 p. 361. Luck Ann. d. Pharm. Bd. 54 S. 124, erhielt von einem Oele unter den Namen Madia-Oel nur Spuren einer Säure, deren Salz in Aether auflöslich war.

11,4 und 10,9 als äusserste in 3 Versuchen fand, während der Wasserstoff 76,2 und 75,9 als äusserste dieser drei Versuche war. Die Elementar-Analyse ist also hier unzureichend.

Die analytischen Resultate der Leinölsäure streiten also nicht mit unserer Erfahrung, dass eine gewisse Quantität Elain im Leinöl und ein wenig im Mohnöl vorkommt.

Schüler hat, kein Elain im Leinöl vermuthend, beim Verseifen des Leinöls doch in der That Resultate erhalten, welche Elain nebst Linolein im Leinöl als bestehend vermuthen lassen und zwar ist dies aus der kleineren Menge Basen zu ersehen, welche er in den Salzen seines Gemenges fand.

$C_{36}\ H_{33}\ O_3,\ Pb\ O$ erfordert 28,9 $Pb\ O$ pCt.
$C_{32}\ H_{27}\ O_3,\ Pb\ O$ „ 31,3 $Pb\ O$ pCt.

So viel mehr Elainsäure also in der Linoleinsäure eingemengt ist, um so viel weniger Basen in den Salzen. Im Leinöl kommen nach unseren Versuchen 10 Th. Elain auf 80 Th. Linolein, d. i. 1 auf 8 Th.

Dies giebt für das Bleisalz $^1/_9$ der Differenz zwischen 28,9 und 31,3 = $^1/_9$ von 2,4 = 0,3, so dass man für $Pb\ O$ in den gemengten Bleisalzen 31,3 — 0,3 = 31 pCt. finden muss. In der That wieder schwer bemerkbar.

Im Mohnöl, worin wir nur wenig Elain fanden, kann dieser Unterschied beinahe wegfallen.

Bei den Gemenge von Säuren, welche man aus Mohnöl durch Verseifung erhält, hat man öfter einen niedrigeren, ausnahmsweise einen gleichen Gehalt an Basen erhalten wie $C_{32}\ H_{27}\ O_3$ erfordert [1]).

Nussöl, welches nach unserer Erfahrung sehr wenig Elain enthält, würde für die Untersuchung der Linoleinsäure am zweckmässigsten sein.

Im Leinöl und Mohnöl kommt Elain vor und wahrscheinlich auch in andern austrocknenden Oelen. Kommt in nicht austrocknenden Oelen nicht auch Linolein vor, oder wenigstens eine andere Säure als Elainsäure? [2]).

Diese Frage ist bis jetzt noch nicht aufgeworfen, verdient aber Erwägung.

Ich zweifle nicht an der Zusammensetzung der Elainsäure,

1) Chemische Unters. und Verhandl. Th. II. p. 187.

2) Ich erinnere hierbei an die Hypogacasäure $C_{32}\ H_{30}\ O_4$.

wie sie gegenwärtig erkannt ist, $C_{36} H_{34} O_4$, aber man weiss, wie schwierig es gewesen ist, endlich die Zusammensetzung zu finden. Nur Gottlieb und Voelcker hatten sie richtig erhalten, während Chevreul, Laurent und Varrentrapp weit davon entfernt blieben [1].

Man kennt ferner die sehr grosse Veränderlichkeit der Elainsäure an der Luft, welche vorzüglich Bromeis untersucht hatte [2]. Man erhält in dem Bleisalze, durch Verseifung des Olivenöls und Präcipitation mit Bleiessig bereitet, durch Aether aufgelöst und Salzsäure zerlegt, keine reine Oelsäure. Man muss davon erst ein Barytsalz bilden, um daraus reine Oelsäure zu gewinnen. Von dem Barytsalze hat man correspondirende Resultate erhalten [3].

Alles dies scheint darauf zu deuten, dass die Elainsäure, wie sie bei der ersten Absonderung erhalten wird aus nicht trocknenden Oelen, eine fremde Substanz enthält und es ist zu vermuthen, dass die fremde Substanz entweder Linoleinsäure oder eine analoge ist.

Die früher angeführten Versuche von Rowney geben dieser Vermuthung viel Nahrung.

Wenn z. B. auf 8 Aequivalente Elainsäure, 1 Aequivalent Linoleinsäure eingemengt ist, ist dies bei der Analyse wieder nicht zu sehen.

				Berechnet	$C_{36} H_{34} O_4$ erfordert
C	288 +	32 =	320	76,5	76,6
H	272	28	300	12,0	12,1
O	22	4	36	11,5	11,3.

Ich behaupte nicht, dass die Elainsäure, welche mit so vieler Sorge vorzüglich von Gottlieb untersucht ist, soviel Linoleinsäure, eingemengt hat, aber dass, wenn sie so viel enthalten haben sollte aus der Analyse der Säure nicht erkannt werden könnte.

Von dem elainsauren Baryt, wovon solche correspondirende Resultate erhalten sind, kann dies schwerlich gelten [4].

Um reine Elainsäure zu bekommen, behandelt man diese Säure so lange, bis man eine fremde Beimischung zerstört hat. So wird es geschehen, wenn Elainsäure mit Linoleinsäure

---

1) Gmelins Handbuch Kraut Bd. 7 S. 1487.
2) Gmelins Handbuch do.
3) ebendas.
4) Gmelins Handbuch von Kraut Bd. 7 S. 1493.

vermischt ist, welche durch die Luft in eine Säure verändert wird, deren Salze in Aether unauflöslich sind.

Ich bin nicht so glücklich in der Bereitung von reiner Linoleinsäure. Je mehr man sie verarbeitet, desto weniger bleibt übrig, und je mehr wird sie mit Oxydationsproducten verunreinigt. Niemand kann verkennen, dass man in der Bereitung einer reinen linoleinsauren Verbindung noch nicht weit gekommen ist, wenn man sich der Bereitung einer elainsauren Verbindung genähert und dass also wohl einige Zweifel hinsichtlich unserer Kenntniss von der Zusammensetzung der reinen Leinölsäure als $C_{32}\ H_{28}\ O_4$ aufgeworfen werden können.

Margarinsäure im Leinöl nach Sacc.

Sacc [1]) nennt das in Aether unlösliche Gemenge der Bleisalze, erhalten durch Verseifung des Leinöls, ein Gemenge von margarinsaurem Bleioxyd und basisch leinölsaurem Bleioxyd. In der That, es ist unmöglich alles leinölsaure Salz durch Aether zu extrahiren. Die Gegenwart von veränderter Leinölsäure in dem zurückbleibenden Gemenge fester fetter Säuren, welche man durch Salzsäure vom Blei befreit hat, ersieht man schon aus der rothen Farbe, welche das Gemenge an der Luft annimmt, eine Eigenschaft, welche die Leinölsäure in hohem Maasse hat, indem rothe Linoxysäure gebildet wird [2]).

Sacc [2]) erhält nun auf folgende Weise aus Leinöl eine Substanz, die er Margarinsäure nennt. Er verseift Leinöl mit Natron und scheidet die Seife durch Kochsalz als Natronseife ab. Diese Seife vertheilt er in einer dünnen Lage halb trocken und setzt sie an einem luftigen Platze gelinder Wärme aus. Die Seife, welche einen Ueberschuss von Alkali enthält, nimmt schnell Sauerstoff aus der Luft auf und wird gelb und trocken. Nach 2—3 Wochen bringt er sie in kochende schwache Kalilauge, wodurch sie aufgelöst und braun wird. Wenn nun wieder Kochsalz zugesetzt wird so bleibt die grösste Menge der gefärbten Stoffe in der Mutterlauge und es wird eine feste Seife abgeschieden, welche, nachdem dieselbe Arbeit 2—3 mal wiederholt, beinahe weiss wird. Sie wird durch Salzsäure zerlegt und man erhält beim Abkühlen feste Margarinsäure, welche durch Alkohol gereinigt wird.

---

1) Annalen Bd. 51 S. 217.
2) do. 219.

Giesst man Salzsäure in die rothe Mutterlauge, woraus durch Kochsalz die Margarinsäure abgeschieden ist, so erhält man ein braunes schmieriges Harz, welches mit dem durch Leinöl und Salpetersäure erhaltenen identisch ist.

So sagt Sacc. Diese Substanz ist diejenige, welche ich rothe Linoxysäure genannt habe. In der That hat Sacc, obgleich er die Substanz nicht richtig angedeutet hat, Analysen geliefert, welche mit der Wahrheit ganz übereinstimmen.

Die Methode, nach welcher Sacc seine sogenannte Margarinsäure erhielt, ist als gut befunden. Das rothbraune Object, welches er verwahrloste, giebt den Schlüssel zu Vielem, was auf das Trocknen austrocknender Oele Bezug hat. Die Untersuchung von Sacc ist in der That von Werth, wenn man sie nur in richtige Verbindung bringt.

Die weisse feste Fettsäure, welche bei der genannten Verseifung von Leinöl erhalten wurde, nennt Sacc dann Margarinsäure, $C_{34} H_{34} O_4$ und giebt den Schmelzpunkt zu 60⁰ an. Schüler [2] macht mit Recht hierauf aufmerksam. — Sacc fand für die freie Säure:

		Palmitinsäure	
C	75,8	32	75,0
H	12,5	32	12,5
O	11,7	4	12,5.

Und für das Silbersalz:

		Palmitinsaures Silber	
C	54,2	32	52,9
H	8,6	31	8,5
O	7,8	3	6,6
Ag O	29,4	1	32,0.

Die Zusammensetzung nähert sich in der That dem palmitinsauren Silber, ist aber doch noch mangelhaft.

Unter den Oxydationsproducten von Leinöl mit Salpetersäure, wobei Sacc [3] das genannte rothe Harz, Oxalsäure Pimelinsäure und sehr viel Korksäure fand, erhielt er auch Margarinsäure von folgender Zusammensetzung:

---

1) Annalen Bd. 51 S. 217.
2) do. Bd. 101 S. 256.
3) do. Bd. 101 S. 222.

				Palmitinsäure
C	75,7	75,6	75,4	32 75,0
H	12,6	12,6	12,5	32 12,5
O	11,7	11,8	12,1	4 12,5.

Eigene Untersuchung der Verseifungsproducte von Leinöl.

Das Verseifen von Leinöl mit Kali geschieht leicht und erhöht man die Temperatur nicht zu viel, so erhält man nur farblose Seifenauflösung. Dies beweist indess nicht, dass die Leinölsäure dabei nicht verändert werden sollte. Wenn die gebildeten Producte nur farblos sind, ist die Veränderung durch die Farbe unmerklich. Es ist ein rothes und ein weisses Oxydationsproduct des Leinöls, welche stets beim Verseifen des Leinöls an der Luft entstehen. Ich habe stets in einem Wasserbade und in einem verschlossenen Kolben verseift.

Eine wasserhelle Kali-Seifenauflösung von frisch gepresstem Leinöl bereitet, wurde mit essigsaurem Blei niedergeschlagen und die Bleiseife gut mit warmem Wasser. ausgeknetet, nicht getrocknet aber gleich mit Aether ausgezogen.

Das in Aether Unauflösliche war weiss und vermischt mit Bleiweiss und Bleioxydhydrat. Es wurde mit verdünnter Salzsäure zerlegt, das Gemenge von fetten Säuren mit Wasser gut ausgewaschen, in Alkohol gelöst und der Abkühlung in gewöhnlicher Temperatur überlassen. Was dabei auskristallisirte, wurde durch Filtriren getrennt und die Lösung der Selbstverdunstung überlassen. Es setzten sich auf's Neue wieder Krystalle ab, die wieder durch Filtriren getrennt wurden. Der Rest der Solution gab keine Krystalle mehr, trocknete aber butterartig ein. Wir hatten also diese festen Fettsäuren durch Krystallisirung in drei Theile geschieden.

Palmitinsäure und Myristinsäure.

Der zuerst abgesetzte Theil wurde durch Alkohol umkrystallisirt und hatte nach gehöriger Reinigung einen Schmelzpunkt von 62°. Das ist also Palmitinsäure. Stearinsäure oder eine andere Säure, über C_{32} H_{32} O_4 ist also abwesend.[1]) Diese bei 62°

1) Nach Unverdorben (GmelinsHandb. von Kraut Bd. 7 S. 1230) kommt auch Stearin in Leinöl vor; nach Gusserow auf 20 Theile Linoleinsäure 1 Theil Palmitinsäure.

schmelzende weisse krystallinische Fettsäure wurde durch kohlensaures Natron verseift, verdampft, durch absoluten Alkohol aufgelöst u. s. w. Die Zusammensetzung dieser Natronseife war folgende, bei 100° getrocknet:

Gefunden	$NaO, C_{32} H_{31} O_3$ erfordert
NaO 11,9	11,2.

Ein Bleisalz, dadurch bereitet, dass man eine alkoholische Lösung der Säure durch neutrales essigsaures Blei niederschlug, gab bei 100° getrocknet folgendes Resultat in 100 Theilen.

	$PbO, C_{28} H_{31} O_3$ erfordert
PbO 31,9	31,0

Diese Fettsäure ist also Palmitinsäure.

Was nach wiederholter Krystallisation des zuerst Abgesetzten in Alkohol gelöst blieb, wurde in ein Kälte erzeugendes Gemenge gestellt und abgekühlt. Es setzte sich eine Fettsäure ab, welche bei gerade 62° schmolz und also wieder Palmitinsäure war.

In dem zurückbleibenden Alkohol wurde der zweite Theil aufgelöst, neuer Alkohol hinzugefügt und erwärmt. Beim Abkühlen setzten sich noch einige Krystalle von Palmitinsäure ab. Als nun stärker abgekühlt wurde, erhielt man Fettsäure, die bei 53°,5 schmolz.

Myristinsäure schmelzt bei 53°,8. Nach freiwilliger Verdampfung des Alkohols und Abkühlung wurde eine Säure erhalten, die bei 51° schmolz.

Der zweite Theil war also hauptsächlich Myristinsäure, es war ungefähr ebensoviel, wie Palmitinsäure. Diese Myristinsäure beharrlich umkrystallisirt, schmolz bei 53°,5 und wurde in eine Natronseife verändert, welche folgende Zusammensetzung nach dem Trocknen hatte:

	$NaO, C_{28} H_{27} O_3$ erfordert
NaO 12,2	12,4.

Ein Bleisalz durch Zerlegung des Natronsalzes durch neutrales essigsaures Blei erhalten, gab bei 100° getrocknet in 100 Theilen.

	$PbO, C_{27} H_{27} O_3$ erfordert
PbO 33,9	33,6.

Elementar-Analysen der zwei genannten Säuren, deren Eigenschaften die der Palmitinsäure und Myristinsäure waren, sind also wohl unnöthig.

Myristinsäure, welche in Muskat-Butter in grosser Menge

vorhanden, fand man auch in Wallrath und andern gewöhnlichen Fetten, in Kuh-Butter, in Croton-Oel, in Cocos-Oel.

Beiden genannten Säuren, Palmitinsäure und Myristinsäure klebte eine rothe Substanz an, welche nicht anders als durch thierische Kohle davon getrennt werden konnte. Dieselbe war unter Contact mit der Luft aus einer farblosen entstanden. Sie ist das öfter genannte Oxydationsproduct von anhängender Leinölsäure, nämlich rothe Linoxysäure.

Der dritte Theil und in der Quantität der ansehnlichste, der butterartige war eingetrocknet, war weiss gewesen, aber an der Luft sehr gefärbt worden. Er wurde in Alkohol gelöst, Ammoniak zugefügt, mit essigsaurem Baryt niedergeschlagen und mit Alkohol ausgewaschen. Das meiste verband sich mit Baryt zu einem in Alkohol unauflöslichem Salze.

Die schwache alkoholische Solution, welche von diesem Barytsalze abfloss, gab mit Wasser einen reichlichen Niederschlag. Im Wasserbade verdampft, setzte sich ein rothes harzartiges Object ab, das mehrmals genannte Oxydationsproduct der noch anhängenden Leinölsäure. Ausser dem rothen Körper enthielt der Rückstand nichts unterscheidbares. Das rothe Harz ist in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich und wird durch Kali in der Wärme ganz verseift.

Das in Alkohol unauflösliche Barytsalz wurde, nachdem es getrocknet war, mit Aether ausgezogen. Ein Theil wurde aufgelöst, der andere nicht, letzterer war geringer als der erste und es schien, dass in dem frühern Bleisalze noch eine gewisse Quantität leinölsaures Blei eingemischt geblieben war, welches hier durch Oxydation ein in Aether unlösliches Barytsalz gebildet hatte.

Was vom Barytsalze nicht in Aether gelöst war, wurde mit Salzsäure behandelt. Es entstand ein rothbraunes Object, welches mit Alkohol eine rothe Tinktur gab. Diese Solution war durch thierische Kohle schwierig zu entfärben und es setzte sich daraus bei starker Abkühlung in geringen Spuren ein festes krystallinisches Fett ab, welches bei wiederholter Krystallisation bei 52° schmolz und für nichts anderes gehalten werden kann als für Myristinsäure, welche nicht ganz rein war.

Das Uebrige gab weder bei der Abkühlung, noch beim Verdampfen etwas krystallinisches und trocknete wieder zu butterartiger Consistenz ein. Der Schmelzpunkt war 42°,5. Da man vermuthete, dass noch Laurinsäure, welche bei 43—44° schmilzt, an-

wesend sein könne, wurde ein Barytsalz davon bereitet. Kochender Alkohol löste vom farbelosen Barytsalze nur Spuren auf, die Masse blieb darin unauflöslich. Das Barytsalz, welches durch kochenden Alkohol ausgezogen war, gab, mit Salzsäure zerlegt, denselben rothen harzartigen Stoff, das bereits genannte Oxydationsproduct der Leinölsäure. Ein Theil der Leinölsäure haftete an den Säuren und Salzen der festen Fettsäure, oxydirt sich zuweilen und bildet dann den rothen harzartigen Stoff, die rothe Linoxysäure, welche beim Reinigen der Palmitinsäure, vorzüglich der Myristinsäure aus Leinöl als ein wahres Gespenst folgt.

Das Resultat ist also: in Leinöl kommt Palmitin und Myristin vor und keine anderen Glyceride der Reihe fetter Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$.

Menge Palmitinsäure und Myristinsäure im Leinöl.

Bis jetzt ist noch keine sichere Methode bekannt, nach welcher man eine vollständige und genaue Scheidung der fetten Säuren vornehmen könnte, woraus jede Menge bekannt würde. Hat man über viel des Gemenges zu verfügen, so ist es möglich, jede der anwesenden fetten Säuren rein zu erhalten, aber nur mit Aufopferung eines Theiles des Ganzen.

Leinöl wurde mit $Ka\,O$ verseift, die Seife mit essigsaurem Blei zerlegt, die Bleisalbe mit Wasser ausgewaschen und mit Aether extrahirt, das in Aether unauflösliche musste nun Palmitinsäure und Myristinsäure enthalten. Das Blei wurde daraus durch Salzsäure entfernt und die fetten Säuren in kochendem Alkohol aufgenommen, sodann die Solution der Selbstverdunstung überlassen. Die Krystalle wurden getrennt und die Flüssigkeit auf's Neue der Selbstverdunstung überlassen. Alle Krystalle wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und alles so viel wie möglich mit geringen Mengen der Flüssigkeit bei niedriger Temperatur behandelt.

Auf diesem Wege wurden nicht mehr als 6,3 Theile Palmitinsäure und Myristinsäure aus 100 Theilen Leinöl erhalten. Wenn nun einiger Verlust durch das Zurückbleiben der festen Säure in der Flüssigkeit lag, so musste man auf der andern Seite etwas zu viel bekommen, weil ein Theil der Krystalle nicht weiss war.

Wie es scheint, ist die Methode nicht vortheilhaft, Aether löst nämlich durch das ölsaure Blei auch palmitinsaures und myrystinsaures Blei auf. Sind diese Salze für sich selbst nicht ganz

in Aether unauflöslich; sie werden darin löslich, wenn der Aether leinölsaures Blei wie hier enthält.

An eine Trennung des palmitinsaureu und myristinsauren Bleis von der in Aether aufgelösten Leinölsäure ist durch Quantitätsbestimmung nicht zu denken. Ich mache um so mehr hier auf die Auflöslichkeit der Salze in Aether aufmerksam, weil die ätherische Solution keine reine Auflösung von leinölsaurem Blei ist. Sie enthält auch palmitinsaures und myristinsaures Blei, wenn man Leinöl verseift hat, und wieder andere Salze, wenn man Mohnöl oder Nussöl verseift hat.

6,3 pCt. der festen fetten Säuren aus Leinöl ist viel zu wenig, weshalb Leinöl mit Kali verseift und die Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde, die fetten Säuren mit Wasser gewaschen, in ein wenig Alkohol aufgelöst und im Winter einer Kälte von Eis und Kochsalz viele Stunden ausgesetzt. Der krystallinische Absatz wurde in der Kälte abfiltrirt und das durchgelaufene nochmals in Eis und Kochsalz viele Stunden hingesetzt. Bei dieser zweiten Abkühlung waren nur Spuren von Krystallen zu sehen.

Die Krystalle wurden zusammen in ein wenig warmen Alkohol aufgelöst und nach der Abkühlung soviel Wasser hinzugesetzt, dass eine geringe Trübung entstand. Diese Solution wurde nun wieder durch Eis und Kochsalz viele Stunden abgekühlt und die Krystalle gesammelt.

100 Theile Leinöl gaben jetzt 9,4 Theile Palmitinsäure und Myristinsäure, also mehr wie bei der ersten Methode. War die Menge wieder etwas zu gross, weil die Fette nicht weiss waren, so war auf der andern Seite Verlust, weil das vollkommene Umkrystallisiren auch auf diese Weise unmöglich ist.

Gottlieb[1]) hat Elainsäure aus Alkohol durch künstliche Kälte krystallinisch erhalten und deshalb kann der Unterschied zwischen 6,3 und 9,4 nach der ersten und zweiten Methode, von eingemengter Linoleinsäure herrühren. Es ist aber wenig Grund für diese Vermuthung vorhanden, da Elainsäure bei einem Ueberschuss von Linoleinsäure aus Alkohol nicht krystallisiren wird.

Folgende Methode widerspricht auch dieser Ansicht.

Alles Material der letzten Operation, auch die Leinölsäure wird in der Wärme in schwachem Alkohol gelöst, Ammoniak und

---

[1]) Annalen Bd. 57 S. 42.

nn essigsaure Magnesia in Alkohol gelöst in Ueberschuss hingefügt. Das Ganze überliess man 48 Stunden sich selbst.

Was ungelöst blieb, wurde abfiltrirt und mit verdünnter hwefelsäure von der Magnesia befreit, durch Alkohol die fetten uren aufgelöst und die Solution zur Trockne verdampft.

Anstatt 9,4 Theile aus 100 Theilen Leinöl wurden nun 10,3 ieile erhalten.[1])

Die so erhaltenen festen Säuren waren sehr wenig gefärbt d krystallisirten aus Alkohol bis auf die letzte Spur.

Es geben daher 100 Theile Leinöl im Mittel 10,1 Theile lmitinsäure und Myristinsäure. Nehmen wir die runde Zahl pCt. an.

Wegen der geringen Differenz im Gewichte nehme ich auch e Menge Palmitin und Myristin gleich der der Säuren an.

Elainsäure im Leinöl.

So sicher ich von der Anwesenheit einer Elainsäure im Leinöl erzeugt bin, so unsicher bin ich darüber, welche Oelsäure das . Von ihrer Menge kann man aber Kenntniss erhalten.

Viele Linoleate und Eleate werden, so weit mir bekannt ist, ide in Aether aufgelöst. Ein Krystallisiren aus einer Auflösung tet zu keiner Trennung der beiden Säuren, in welcher Form n Salz sie auch sein mögen.

Nach vielen fruchtlosen Bestrebungen habe ich die Hoffnung ıfgegeben, darin zu reusiren.

Auf Glas getrocknetes Leinöl und vollkommen trocken, giebt, ie wir später sehen werden, 20 pCt. des ursprünglichen Oeles Aether ab. Es ist ein farbeloser, dickflüssiger Fettstoff. ohlensaures Natron verseift denselben in der Kälte ganz und ıustisches Kali färbt dasselbe gleich unter Auflösung. Man hat so einfach fette Säuren und darunter kein einiges Oxydationsoduct von Leinölsäure, welches allein durch kaustisches Kali th wird.

Von diesen 20 pCt. in Aether löslichen fetten Säuren des

---

[1]) Wegen der Nichtauflöslichkeit einiger Magnesiasalze der festen Fetturen in Alkohol, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit, worin ein Ueberschuss von sigsaurer Magnesia und genug Ammoniak, mit ein wenig Wasser verischt und der Ruhe überlassen. Das nun Abgesetzte enthielt keine festen Fetturen mehr.

ursprünglichen Leinöls sind, wie wir sagten, 10 pCt. Palmitinsäure und Myristinsäure. Es bleiben also 10 pCt. einer andern Fettsäure übrig, was das Ganze dickflüssig macht. Es kommen also auf 80 Theile Leinölsäure 10 Theile der andern Fettsäure.

Ein solches Gemenge fetter Säuren aus getrocknetem Leinöle durch Aether ausgezogen, in Ammoniak und Wasser aufgelöst und mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen giebt ein Bleisalz, welches an Aether einen Theil abgiebt.

Dies in Aether Auflösliche, durch Salzsäure zerlegt, giebt eine tropfbar flüssige Fettsäure nach Verdunstung des Aethers, welche mit Leinölsäure nichts gemein hat, sich aber als veränderte Elainsäure zeigt.

Ich habe diese Säure auch noch auf folgende Weise erhalten.

Mit Kali verseiftes Leinöl, durch essigsaures Blei niedergeschlagen, und die Bleiseife durch Aether ausgezogen giebt an den Aether kein ölsaures Blei ab. Lässt man die Auflösung an der Luft verdunsten, behandelt den Rückstand wieder mit Aether, den man wieder verdunsten lässt und wiederholt dies einige Male, so erhält man ein weisses Bleisalz, welches in Aether unauflöslich, die ganze oxydirte Leinölsäure enthaltend. Gleichfalls erhält man ein in Aether auflösliches Salz einer tropfbar flüssigen Fettsäure, welche mit Leinölsäure nichts gemein hat, dieselbe, welche nach obengemeldeter Weise erhalten wird.

Auf diese Weise erhielt ich ungefähr $^1/_8$ an Elainsäure, ein Gemenge von Linoleinsäure und Elainsäure mit Bleioxyd verbunden, nämlich 100 Theile des gemischten Bleisalzes geben 27,9 Theile Pb O, also 72,1 der 2 gemischten fetten Säuren, anhydrisch gedacht. Nach der genannten Behandlung mit Aether etc. wurden 10,3 Theile Fettsäure aus dem Bleisalze erhalten, welche in Aether auflöslich blieb. Das ist also $^1/_6$ der Leinölsäure.

Ich halte die ersten Bestimmungen von 1 Theil Elainsäure auf 8 Theile Leinölsäure[1]) für richtiger und gebrauche diese auch in der Folge.

Ist dies ursprünglich Elainsäure gewesen, so ist es jedenfalls durch Berührung mit der Luft veränderte Elainsäure geworden. Ich habe dieselbe wie folgt gefunden:

---

[1]) Deren Eigenschaften hierunter bei der Einwirkung der Luft auf Leinöl folgen.

Sie ist farblos, dickflüssig, auflöslich in Alkohol und Aether, unauflöslich in Wasser, auflöslich bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensauren Alkalien; an der Luft wird sie nicht gefärbt, nicht wie die Leinölsäure in eine terpentinartige Substanz an der Luft verändert. Durch eine starke Kalilauge wird sie schwarzbraun, nicht roth und Salzsäure schlägt sie daraus wieder weiss nieder.

Sie reagirt sauer und ist es gewöhnliche Elainsäure gewesen, so ist sie — was sicherlich nicht anders möglich war — veränderte Oelsäure geworden.

Mit Bleioxyd gab sie ein in Aether auflösliches Salz.

Durch NO_8 wurde sie wohl butterartig aber nicht fest und langsam in eine weisse Substanz verändert. Elaidinsäure konnte ich nicht davon erhalten, welche sicherlich von oxydirter Oelsäure auch nicht entsteht.

An eine Elementar-Analyse dieser Säure habe ich nicht gedacht, weil es sicher war, dass ich keine unveränderte Elainsäure mehr hatte und Gottlieb und Bromeis genug gelehrt haben, wie Elainsäure an der Luft verändert wird.

Wenn man mit Sicherheit weiss, dass in Leinöl gewöhnliches Elain, 3 (C_{36} H_{33} O_3), C_6 H_5 O_3 vorkommt, so wird man auch mit Recht eine Elainsäure in einer Menge von $^1/_8$ der Linoleinsäure in Leinöl erkennen.

Bei den trockenen Destillations-Producten werden wir eine geringe Menge Sebacylsäure antreffen, eine Säure, welche von reiner Leinölsäure nicht entsteht, aber von einer Oelsäure abstammen muss, welche in untergeordneter Menge im Leinöl anwesend ist.

Gehen wir nun von den mitgetheilten Thatsachen aus, so bestehen 100 Theile Leinöl in abgerundeten Zahlen:[1])

Palmitin und Myristin	10,0
Elain	10,0
Linolein	80,0.

Diese Ansicht nähert sich hier durchaus der Wahrheit.

Nehmen wir nun gleiche Theile Palmitin und Myristin im Leinöl an (wenn es anders wäre, so würde es schwieriger zu sehen sein) so haben wir das folgende Schema, nach welchem Leinöl

---

[1]) Ich habe dasselbe Verhältniss zwischen den Glyceriden als zwischen den Säuren angenommen; der Unterschied im Gewichte ist unbedeutend.

gebildet ist, ein Schema, worin wir die Resultate der Elementar-Analyse von Leinöl, früher erwähnt, zurückfinden.

5 Th. Palmitin +	5 Th. Myristin +	10 Th. Elain +	80 Th. Linolein
C 3,795	3,740	7,73	61,68
H 0,610	0,595	1,18	8,64
O 0,595	0,665	1,09	1,68

	Leinöl
= Summa-	Analyse
C 77,0	76,9
H 11,0	11,2
O 12,0	11,9.

Die Uebereinstimmung ist befriedigend. In folgendem nenne ich also Leinölsäure das Gemenge von 8 Theilen der Säure und 1 Theil Elainsäure, welche nicht daraus zu trennen war und wo über die Oxydationsproducte der Leinölsäure gehandelt wird, haben wir zugleich die Oxydationsproducte von Elainsäure eingemengt, und darüber also Rechnung zu legen.

Ferner wo über Oxydation von Leinöl gehandelt wird, müssen wir 10 pCt. Glyceride von festen Fettsäuren, 10 pCt. Elain und dabei 80 Theile Linolein in Rechnung bringen, welche letztere allein das Leinöl trocknet.

Linoleinsäure von Leinöl.

Die Analysen, welche von Leinölsäure im freien Zustande bekannt sind, stammen von Sacc und Schüler. Man nimmt an, dass die Säure von Sacc durch mehr Berührung mit der Luft ein wenig oxydirt wäre, eine Annahme, welche aus der Art der Säure hervorfliesst und in dieser Abhandlung überall Bestätigung findet.

Mein Streben war hauptsächlich dahin gerichtet, möglichst gut gebildete Salze zu erhalten und das Aequivalents-Quantum der Leinölsäure so viel wie möglich festzustellen, was Schüler nicht gethan hat, indem man die Resultate der Analyse der freien Linoleinsäure von Schüler, denen die von Sacc sich nähere zur Grundlage nahm.

Ich bin dabei von folgender Ansicht ausgegangen. Die Leinölsäure wird als Seife, vorzüglich als Metallseife schnell oxydirt und für die Analyse unbrauchbar; als freie Säure beinahe ebenso; wenn man sie daher wenig verarbeitet, so kommt man erst ihrer Zusammensetzung nahe.

Für die Abscheidung der Säure aus einer Seife und für die Bindung derselben an eine zweite Basis und die zweite Trennung wie man bei der Elainsäure verfährt, um sie rein zu erhalten, bin ich nicht. Je mehr man dieselbe verarbeitet, desto mehr Oxydationsprodukt der Säure wird damit vermischt. Und ungeachtet ich dieses berücksichtigte, habe ich mit Kalk allein ein Salz erhalten können, welches nicht oxydirt war. Zwei Kupfersalze, welche mit aller Sorgfalt bereitet waren, hatten doch Sauerstoff aufgenommen.

An dem Aequivalents-Gewichte der Leinölsäure, wie wandelbar auch die Salze sind, zweifle ich aber nach Folgendem nicht mehr.

In einem verschlossenen Kolben wurde Leinöl mit einer Natron Auflösung im Wasserbade verseift. Luftzutritt fand nicht statt. Nachdem die Verseifung vollendet, wurde hinreichendes Wasser zugesetzt um die Seife ganz in eine helle Auflösung zu bringen, die nur wenig gefärbt war.

Es wurde von einer Chlorcalciumlösung ein Ueberschuss zugesetzt, wodurch eine reine weisse Kalkseife erhalten wurde, die mit Wasser so lange ausgewaschen, bis salpetersaures Silber keine Spur eines Niederschlags mehr gab.[1])

Die weisse Kalkseife wurde zwischen Papier gepresst und nun in einem Strom von reinem und trockenem Wasserstoffgas bei 100° getrocknet, welches kurze Zeit beanspruchte. Aus der gepressten Seife wurde eine ansehnliche Quantität Wasser abgesondert.

Obgleich alles in einem Strome von Wasserstoffgas behandelt war, war die weisse Kalkseife doch dabei gefärbt worden. Sie wurde in dem Strome von Wasserstoffgas mit reinem über unge-

---

[1]) Beim Auswaschen der Kalkseife ist es nothwendig, sie mehrmals vom Filtrum zu nehmun und in Wasser zu vertheilen. Hier kommt so oft der Fall vor, dass das Spülwasser an der Masse auf dem Filtrum hinläuft, ohne die innern Theile zu treffen. Die Seife reagirte nicht mehr auf salpetersaures Silber beim Spülen, als sie aber in Wasser vertheilt und wieder aufs Filtrum kam, zeigte salpetersaures Silber in dem ablaufenden Wasser eine Masse Chlorsilber.

Die Kalkseife wurde sechsmal vom Filter genommen und in vielem Wasser vertheilt, so lange bis sich kein Chlorsilber mehr zeigte.

Diese Bemerkung gilt für eine Anzahl Niederschläge; compacte gallertartige und andere vorzüglich für im Wasser unlösliche Seifen. Es ist aber nun die Frage ob noch nach all diesem nothwendigen Auswaschen ein neutrales Kalksalz zurückgeblieben ist.

löschten Kalk destillirten wasserfreien Aether extrahirt und liess dabei nur einige Procente Unauflösliches zurück. Die Auflösung wurde wieder in einem Strom von Wasserstoffgas verdampft, sie war nur strohgelb und von fester Consistenz, noch vollkommen durchsichtig. Bei 100° getrocknet, färbte sie sich einigermassen.

Auf diese Weise glaubte ich der Wahrheit am nächsten gekommen zu sein und eine leinölsaure Verbindung erhalten zu haben, die aber stets elainsauren Kalk eingemengt enthielt, aber durch die Luft so wenig als möglich Veränderung erlitten hatte.

Drei Quellen von Fehlern konnten hierbei vorkommen.

1) Sind palmitinsaurer und myristinsaurer Kalk wohl ganz in Aether unauflöslich unter diesen Umständen?
2) Hat das viele Waschwasser auch Einfluss auf die Zusammensetzung des Salzes ausgeübt?
3) Wird durch das viele Waschwasser nicht ein Theil des leinölsauren Kalkes oder des elainsauren Kalkes aufgelöst, so dass das Gemenge in der Seife nach dem Spülen nicht mehr das ist, was es zuvor war?

Auf die vorletzte Frage kann ich antworten, dass das Waschwasser sehr lange mit salpetersaurem Silber einen mehr oder weniger dunkelgefärbten Niederschlag gab. Das weisse Chlorsilber war ein wenig gefärbt und es schien also Kalk ausgewaschen und Silberoxyd von dem salpetersaurem Silber gebildet worden zu sein. Auf die letzte Frage antworte ich, dass in dem vielen Auswaschwasser etwas Kalkseife aufgelöst wurde, aber welche, konnte mir aus der Art der Sache nicht einleuchten.

Die bei 100° getrocknete Kalkseife gab nun Folgendes bei der Analyse, Ca O als kohlensaurer Kalk bestimmt und die Elementar-Analyse angestellt mit chromsaurem Blei:

C	71,8
H	10,2
O	9,9
Ca O	8,1.

Leinölsaurer Kalk, wenn das Salz C_{32} H_{27} O_3 und ein Aequivalent Kalk enthält, hat folgende Zusammensetzung:

C	32	70,8
H	27	10,0
O	3	8,9
Ca O	1	10,3.

Da wir nun im Auswaschwasser durch salpetersaures Silber,

Silberoxyd entstehen sahen, musste also das Kalksalz weniger Kalk haben, als in dem neutralen Salze vorkommt.

Von elainsaurem Natron ist es bekannt, dass es in vielem Wasser in ein saures Salz verändert wird, welches unauflöslich ist, und in Natron, welches in Wasser aufgelöst wird.

Man hat diese Eigenschaft auflöslicher Seifen nicht auf sogenannte unauflösliche Seifen übertragen, wie Kalkseifen sind. Da aber salpetersaures Silber im Spülwasser unserer Kalkseife Silberoxyd giebt, ist es deutlich, dass der gemengte leinölsaure Kalk an das Wasser Kalk abgiebt, und eine mehr oder weniger saure Seife darin unauflöslich lässt.

Daher mussten wir weniger als ein Aequivalent CaO in der untersuchten Kalkseife finden.

Schüler hat deshalb vielleicht auch in seinen Linoleaten weniger Basis gefunden.

Da also auf die Menge Kalk in unserm Kalksalze keine andere Rechnung zu machen ist, als dass sie zu gering sein muss, so ist an der Zusammensetzung der Fettsäure mit Kalk verbunden kein Zweifel.

Nehmen wir die organischen Stoffe unseres Kalksalzes zu 100 Theilen, so haben wir:

C	71,8	78,1
H	10,2	11,1
O	9,9	10,8
	91,9.	

Die Menge Kalk im Salze 8,1 pCt. ist ausgedrückt in $3(CaO, C_{32}H_{27}O_3) + HO, C_{32}H_{27}O_3$, welches 8 pCt. Kalk erfordert. Will man die organischen Stoffe damit in Verbindung gebracht haben, so hat man genau $3(C_{32}H_{27}O_3) + C_{32}H_{28}O_4$.

Gefunden			Berechnet
C	78,1	128	78,3
H	11,1	109	11,1
O	10,8	13	10,6.

Ich habe also in diesem Kalksalze die Zusammensetzung der Linoleinsäure nicht anders gefunden, als Schüler's Formel erfordert, nämlich $HO, C_{32}H_{27}O_3$. Aber die Bestimmung des Gewichts von seinem Molecüle war noch nöthig.

Leinöl wurde durch NaO verseift, wie früher angegeben. In diese Seifenlösung, welche viel freies Alkali enthielt, wurde theils schwefelsaures Zink, theils schwefelsaures Kupfer gebracht, die Salze

ausgewaschen, mit Aether extrahirt und der Aether verdampft, alles wie oben angegeben.

Beide Salze waren nicht nur saure Salze, sondern enthielten eine solche Menge freie Säure, dass sie für die Kenntniss des Aequivalents-Gewichts der Leinölsäure nicht den mindesten Werth haben.

Das Zinksalz z. B. enthielt nur 4,7 pCt. Zn O, während Zn O, C_{32} H_{27} O_3 erfordert 14,3 pCt. Zn O. — Zn, C_{32} H_{27} O_3 + 2 (HO, C_{32} H_{27} O_3) erfordert 5,3 pCt. Zn O.

Beide Salze waren aus einer sehr alkalischen Natronseife niedergeschlagen, es war aber ein Ueberschuss von schwefelsaurem Zink oder schwefelsaurem Kupfer zur Präcipitation angewandt.

Die Leinölsäure gehört zu den sehr schwachen Säuren. Es ist nicht unmöglich, ein neutrales Salz zu erhalten, aber es ist schwierig, die Umstände so zu regeln, dass man sicher ist, es werde ein neutrales Salz entstehen.

Auf nachfolgende Weise ist dasselbe erhalten. Leinöl wurde mit Kali verseift, die Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen und in Alkohol vertheilt, wobei so viel Wasser zugefügt wurde, bis sich ein wenig Fettsäure abzusetzen begann. Das Ganze wurde im Winter bei Frost in Eis und Kochsalz so lange abgekühlt, als noch etwas von Fettsäure auskrystallisrte.

Die kalt abfiltrirte Leinölsäure wurde mit Wasser und Ammoniak vermischt, durch Chlorcalcium niedergeschlagen und die Kalkseife durch Kalkwasser ausgewaschen, um so viel als möglich kein saures Salz zu erhalten.

Nachdem kein Chlor in dem Abwaschwasser zu entdecken war, wurde die Kalkseife stark gepresst, nicht getrocknet und mit Aether extrahirt. Die ätherische Solution bei Ausschluss der Luft verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet, gab wieder kein neutrales Salz. 100 Theile gaben 8,2 Theile Ca O nach 2 Bestimmungen.

Dieses Resultat ist bemerkenswerth. Hier war um das Auswaschen mit Kalk zu verhüten, mit Kalkwasser gewaschen. Aether löste aus der an Kalk reichen Seife doch nur eine leinölsaure Verbindung auf, welche wenig Kalk enthielt, wie das erste Kalksalz.

Während nun das, was beim Auswaschen von Kalk gesagt ist, in seinem Ganzen bleibt, löst Aether doch kein neutrales, son-

dern ein saures Salz auf, obwohl Kalk in Ueberschuss da ist, oder CaO, $C_{32}H_{27}O_3$ ist nicht die Zusammensetzung des neutralen Kalksalzes.

Es wurde nun folgende Methode geprüft. Leinöl mit Kali verseift, wurde in Wasser gelöst, und nun mit Chlorcalcium, welches in Kalkwasser gelöst war, präcipitirt, der Niederschlag so lange mit verdünntem Kalkwasser ausgewaschen, bis alles Chlor verschwunden war, ausgepresst, in Wasserstoffgas getrocknet und mit Aether ausgezogen, die Solution in Wasserstoffgas verdampft und bei 100° getrocknet. Das Salz war ganz farbelos. Auch dieses Salz gab nur 8,2 pCt. Kalk, also wieder ein Salz, das nicht neutral war, aber $3(CaO, C_{32}H_{27}O_3) + HO, C_{32}H_{27}O_3$.

Man muss es also aufgeben, durch Aether ein neutrales Kalk-Salz zu extrahiren, wenn selbst ein Ueberschuss von Kalk in dem Salze vorkommt, welches mit Aether behandelt wird.

Die Uebereinstimmung zwischen den letztgenannten Kalksalzen und was oben besprochen ist unter ganz andern Umständen bereitet, bestimmt mich doch nicht im geringsten, in den drei Salzen, welche 8,1, 8,2 und 8,2 pCt. Kalk gegeben haben, ein neutrales Salz zu erkennen.

Sollte dies Salz ein neutrales sein, so müsste es, wie folgt, sein:

			Berechnet
C	71,8	40	71,9
H	10,2	34	10,2
O	9,9	4	9,6
CaO	8,1 — 8,2	1	8,3.

Und die freie Säure müsste $HO, C_{40}H_{34}O_4$ sein, was wohl nicht anzunehmen und im Streite mit folgenden Resultaten ist.

Ich hatte nun zur Präcipitation ein Metallsalz gebraucht, dessen Basis in Wasser nicht löslich ist. Und um den schädlichen Einfluss eines neutralen aber sauer reagirenden Metallsalzes, wie schwefelsauren Zinks und Kupfers zu entgehen, habe ich unter dem Einflusse von Ammoniak präcipitirt.

Eine helle Auflösung einer Natronseife von Leinöl in einem verschlossenen Kolben im Wasserbade bereitet und ein Ueberschuss von Natron haltend, wurde mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer in Ammoniak präcipitirt. Hierbei wurde ein hellblaues Salz gefällt, mit Wasser gut ausgewaschen, gepresst und mit reinem Aether behandelt. Die ätherische Solution, welche eine schön grüne

Farbe hatte, liess nach Verdampfen in Wasserstoffgas ein reines grünes Salz zurück, welches leicht schmolz.

Es gab gut getrocknet bei 100° bei der Analyse in 100 Th.

	3 Cu, 2 (C_{32} H_{27} O_3) erfordert
Cu O 20,2	19,7.

Die Uebereinstimmung ist genügend, aber das Gewicht der moleculen Leinölsäure ist damit noch nicht sicher, wie sehr auch aus der Art der Bereitungsweise dies Kupfersalz ein basisches Salz sein kann.

Ich habe daher folgende Methode geprüft, indem ich kleine und neue Quantitäten Leinöl behandelte, um so wenig als möglich Nachtheil vom oxydirenden Einflusse der Luft zu haben.

Leinölsäure erhalten durch Verseifung von Leinöl mit Kali, Zerlegung durch verdünnte Schwefelsäure, wurde in wenig Alkohol gelöst und durch starke Abkühlung im Winter in Eis und Kochsalz von den festen Fettsäuren befreit. Der flüssige Theil wird mit Alkohol vermischt und vorsichtig basisch essigsaures Bleioxyd hineingetröpfelt und bei 100° einige Minuten digerirt. Es setzte sich ein farbelos geschmolzenes Bleisalz zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, das Salz mit Wasser gewaschen und getrocknet, zuletzt bei 100°, wobei es zu einer ganz farbelosen Flüssigkeit wurde.

Die Zusammensetzung dieses Salzes bei 100° getrocknet, war in 100 Th.:

	3 Pb O, 2 (C_{32} H_{27} O_3) erfordert
Pb O 40,7	40,7.

Wenn man dieser Methode zur Bereitung dieses Salzes folgt, so kann sie wieder Anleitung zur Entstehung eines basischen Salzes geben, in keinem Falle aber zu einem sauren Salze.

Das Bleisalz correspondirt durchaus mit dem letzten Kupfersalze. —

Wenn die Kupfer- und Bleisalze 2 m O, C_{40} H_{34} O_4 wären, so würden sie mit den Kalksalzen übereinkommen, die oben erwähnt sind; aber unter andern Umständen erhält man wieder andere Resultate. Ein Bleisalz auf letztgenannte Weise bereitet, wurde mit Aether extrahirt. Die ätherische Flüssigkeit verdampft, gab ein Bleisalz, welches bei 100° getrocknet 29,6 — 29,9 pCt. Pb O gab. Dies war also beinahe Pb O, C_{32} H_{27} O_3. — Pb O, C_{32} H_{27} O_3 erfordert 31,4.

Weiter unten, wo über die Oxydation von leinölsaurem Blei

gesprochen wird, werden wir Bleisalze antreffen, welche alle aus ein und demselben leinölsaurem Blei entstanden sind, und erhalten durch Verseifung des Leinöls mit Kali, Präcipitation mit neutralem essigsaurem Blei und Ausziehen durch Aether. Man wird sehen, dass man darin ein leinölsaures Blei hatte, dessen Menge Pb O zu 31,4 sich nähert. Ich habe versäumt, das unoxydirte Salz zu zerlegen, aber seine Oxydationsproducte geben hinreichende Kenntniss seiner ursprünglichen Existenz.

Ich habe noch ein paar Kupfersalze zu erwähnen, erhalten durch Kälte von festen Fettsäuren befreiter Leinölsäure. Diese Säure wird in vielem verdünntem Ammoniakliquor aufgelöst und schwefelsaures Kupfer beigefügt, so, dass nicht alles ausprächipitirt wird und die Flüssigkeit sehr ammoniakalisch blieb.

Das Kupfersalz wurde mit Wasser ausgewaschen,[1]) gepresst, mit Aether ausgezogen und der Aether in einem Strome Wasserstoffgas verdampft. Das Salz war schön dunkelgrün und durchscheinend. Die Analyse gab:

		$Cu\,O, C_{32}\,O_8$ erfordert
Cu O	13,7	14,0.

Ein Kupfersalz bereitet, indem man Leinölsäure durch starke Abkühlung von den Fettsäuren $C_n\,H_n\,O_4$ soviel als möglich befreite, in einem Ueberschusse von Kali aufgelöst und mit schwefelsaurem Kupfer niedergeschlagen, so dass viel Kupferoxydhydrat mit der Fettsäure gemengt war, mit Wasser ausgewaschen, gepresst und mit Aether ausgezogen, die ätherische Solution in Wasserstoffgas verdampft, bei 100° getrocknet gab:

		$Cu\,O, C_{32}\,H_{27}\,O_3$ erfordert
Cu O	14,2	14,0.

Endlich erwähne ich noch eines linoleinsauren Kupfers aus Mohnöl bereitet, auf die erwähnte Weise erhalten und mit aller Sorge dargestellt, so dass die Luft wenig Einfluss aussüben konnte.

Das Salz gab 13,8 pCt. Cu O.

Von diesen Kupfersalzen habe ich zwei der Elementar-Analyse unterworfen, aber stets im C und H Gehalte Mengen bekommen, die unter dem blieben, was die Formel $Cu\,O, C_{32}\,H_{27}\,O_3$ erfordert, so dass ungeachtet aller Achtsamkeit doch noch einige

[1]) Aus dem Auswaschwasser verschwand zuerst das Kupfer und nachdem kein Kupfer mehr vorhanden war, fand ich darin Schwefelsäure, Ammoniak und eine Fettsäure: schwefelsaures Ammoniak und leinölsaures Ammoniak.

Condensation von Sauerstoff stattgefunden hatte; nicht während der Behandlung der ätherischen Solution, sondern unter dem Verseifen und Waschen. Es war eine Menge Sauerstoff condensirt, welche sich bis zu 1 Aequivalent näherte.

Die Zusammensetzung von zwei Kupfersalzen, eins von Leinölsäure, das andere von Mohnölsäure, die bereits genannte Menge Basis enthaltend, war zufällig ganz gleich:

	Leinölsaures Salz von Leinöl	Leinölsaures Salz von Mohnöl	$Cu\,O, C_{32}\,H_{27}\,O_3$ erfordert
C	65,6	65,7	67,9
H	9,5	9,5	9,6
O	11,2	11,0	8,5
Cu O	13,7	13,8	14,0.

Ich glaube also, dass es Niemanden glücken wird, ein Metallsalz von Linoleinsäure zu bereiten, womit man zufrieden sein wird.

Die hier erwähnten Kupfersalze, die ursprünglich eine schön grün ätherische Solution gegeben hatten, waren nach dem Trocknen in Wasserstoffgas bei 100° nicht mehr ganz in Aether auflöslich, liessen aber $Cu_2\,O$ ungelöst zurück. Nachdem sie nochmals mit Aether behandelt waren, und nach Verdampfen der ätherischen Solution, zum Schlusse bei 100° alles in Wasserstoffgas, war die Zusammensetzung des erstgenannten der zwei Kupfersalze:

C	65,0
H	9,5
O	12,8
Cu O	12,7.

Aber nun war das Salz auf's Neue wieder nicht ganz in Aether löslich und liess wieder $Cu_2\,O$ bei Behandlung mit Aether zurück.

Fragt man, warum ich nicht lieber Bleisalze untersucht habe, so ist meine Antwort: diese oxydiren sich schneller als Kupfersalze, wie man weiter sehen wird.

Nächst den Versuchen Schüler's habe ich also allein das Kalksalz zu stellen, sofern es die procentische Zusammensetzung der Linoleinsäure betrifft. Von Metalloxyden scheint es nicht möglich, Salze davon zu erhalten, die nicht mehr oder weniger Sauersoff aufgenommen haben.

Das liefert aber keine entscheidende Schwierigkeit für die Bestimmung des Aequivalents-Gewichts der Säure.

Wenn wir die Schlusssummen aufstellen, haben wir allein

Wahl zwischen HO, C_{32} H_{27} O_3 und HO, C_{40} H_{34} O_4 was die analitischen Data betrifft. Die freie Säure wird durch beide gut ausgedrückt, denn das erste ist 4 X C_8 H_7 O, letzteres 5 + C_8 H_7 O.

Die Wandelbarkeit der Salze und die Schwierigkeit, sie neutral zu erhalten, gilt für alle Salze, welche mit der Säure bereitet sind. Also hat das Kalksalz, welches so sehr für das letzte streitet, kein höheres Bürgerrecht als das Blei oder Kupfersalze.

HO, C_{40} H_{34} O_4 hat — abgesehen davon, dass auch dadurch die Zusammensetzung der Leinölsäure ausgedrückt werden kann, keinen Grund für sich.

HO, C_{32} H_{27} O_3 aus drei Kupfersalzen und zwei Bleisalzen abzuleiten, hat das voraus, dass typisch diese Säure nun in die allgemeine Form der einbasischen Säuren tritt, die O_2 im Radical haben, da die Leinölsäure dann ist: $\left.\begin{matrix} C_{32} H_{27} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Alles Folgende ist auch mit dieser Ansicht in Harmonie.

Die Eigenschaft der Leinölsäure, wie es mir scheint, ist es eine farbelose, consistente Flüssigkeit, welche an der Luft sehr leicht gefärbt wird. Darin unterscheidet sie sich von der Säure des Mohnöls und des Nussöls, welche beide unter derselben Behandlung, worunter die Leinölsäure bereits eine röthliche Farbe annimmt, farblos bleiben.

Die Leinölsäure wird viele Grade unter 0 nicht fest. Sie reagirt sehr deutlich sauer und wird in Alkohol und Aether leicht aufgelöst.

So leicht sie höher oxydirt wird, wenn sie mit grosser Oberfläche der Luft exponirt wird, so wenig wird sie bei 100° verändert bei beschränktem Zutritt der Luft. Auf einem Wasserbade kann sie mit beschränkter Oberfläche erwärmt werden, ohne merklich sich zu verändern. Sind aber Basen anwesend, alkalische oder alkalische Erden, oder Bleioxyd, so wird sie schnell oxydirt und dabei theils röthlich, so dass die Farbenveränderung einen Maasstab für ihre Oxydirung giebt. Für alle Salze der Säure gilt indess die Regel, dass grössere Oberfläche und längerer Contact mit der Luft viel nachtheiliger wirken, als Wärme z. B. von 100°. Aetherische Lösungen von leinölsaurem Kalk oder Blei können im Wasserbade an der Luft schnell verdampft werden und färben sich dabei nicht, sind aber doch oxydirt.

Bei gewöhnlicher Temperatur in sehr dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, ist die Oxydation der Leinölsäure in wenigen Tagen zu

einem Maximum gestiegen, wie wir sehen werden. Dabei bleibt die Säure farblos. Durch Wärme aber wird diese oxydirte Säure blutroth.

Kali, Natron, Ammoniak bilden mit der Leinölsäure in Wasser leicht auflösliche Seifen; Baryt, Kalk, Strontian, Magnesia, schwere Metalle unlösliche. Die von Baryt und Kalk sind in Alkohol beim Kochen auflöslich und beim Abkühlen werden sie nicht krystallinisch, sondern flockig niedergeschlagen. Wie die Seifen der Elainsäure backen die Seifen von Kalk und Baryt mit kochendem Alkohol behandelt, zusammen.

Die Seifen der Leinölsäure von Kalk, Zink, Kupfer, Blei sind in Aether auflöslich, aber krystallisiren nicht daraus.

Die farblosen Seifen von Kalk und Blei werden in einem Strome von Wasserstoffgas bei 100°, alle ein wenig gefärbt. Seifen der Leinölsäure von Kalk, Baryt mit einem Ueberschuss von Basis werden an der Luft roth.

Alle Salze der Leinölsäure geben beim Erwärmen einen Geruch von sich, der an ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren erinnert, selbst an Buttersäure, aber vermischt mit Säuren, höher in der Reihe $C_n H_n O_4$ gelegen.

Aus allen Verhältnissen der Leinölsäure folgt, dass diese flüchtigen Fettsäuren von der Säure im reinen Zustande nicht abstammen können. Reine Linoleinsäure säuert sicher nicht, sie bildet beim Oxydiren keine flüchtige, sondern feste Producte. Nur von eingemengten Stoffen können also die flüchtigen Substanzen abgeleitet werden und ich glaube, dass die eingemengte Elainsäure hinreichende Rechenschaft davon giebt.

Der Geruch ist verschieden bei Anwesenheit verschiedener Basen. Bleioxyd mit Leinöl giebt den wohlbekannten Farbengeruch; Leinölsaure Salze von Blei durch Aether aufgelöst geben denselben Geruch, aber allein bei Erwärmung. Es kann also der Geruch nicht von der Oxydation fetter Säuren $C_n H_n O_4$ abgeleitet werden. Leinölsaures Blei von Mohnöl an der Luft oxydirt und erwärmt, giebt den Geruch ebenso, wie oxydirtes leinölsaures Blei von Leinöl.

Weisse Linoxysäure.

Wird eine ätherische Solution von leinölsaurem Blei[1]) in

[1]) Die gebrauchte Auflösung war erhalten durch Verseifung von Leinöl mit Kali, Niederschlagen mit neutralem essigsaurem Blei und Ausziehung mit Aether.

dünnen Lagen auf Glasplatten gebracht, so wird die Lage nach Verdampfung des Aethers weiss, binnen wenigen Stunden durchscheinend und binnen wenigen Tagen trocken und hart. Mit einem scharfen Gegenstande kann man weisse Blättchen lösen, die stark electrisch sind.

Die Linoleinsäure in Verbindung mit Bleioxyd ist bei dieser Berührung mit der Luft vollkommen oxydirt und in eine Säure verändert, welche farbelos, in Verbindung mit Bleioxyd hart und zerbrechlich, aber für sich, d. h. im freien Zustande, terpentinartig ist. Es ist ein bemerkenswerthes Beispiel von Oxydation einer Säure, welche mit einer Basis verbunden ist und eine neue Säure bildet, die mit der Basis verbunden bleibt.

Alles Bleioxyd des verbrauchten leinölsauren Bleies kommt darin vor, überdies auch die Bestandtheile von Linoleinsäure, aber es ist Sauerstoff in reichlichem Maasse aufgenommen und ein Theil Wasserstoff verschwunden.

Ein solches Bleisalz gab bei der Analyse, nachdem durch Schwefelsäure die atmosphärische Luft entfernt, was jedoch nur ein Minimum ist, in 100 Theilen:

			Berechnet
C	47,9	32	48,0
H	6,4	25	6,3
O	18,9	9	18,0
Pb O	26,8	1	27,7.

Obgleich das Bleioxyd in die Verbindung in zu geringer Menge gekommen ist, so kann man doch an der Zusammensetzung nicht zweifeln. Zuerst bemerke ich, dass 26,8 pCt. Pb O in dem oxydirten linoleinsaurem Salze, $C_{32}\ H_{27}\ O_3$, Pb O, für die ursprüngliche leinölsäure Verbindung bestätigt, nämlich 31,4 pCt. Pb O.

Die oxydirte Leinölsäure, in der neuen Verbindung gebildet, nenne ich Linoxysäure. Sie ist im freien Zustande HO, $C_{32}\ H_{25}\ O_9$.

Es sind deshalb H_2 aus der Leinölsäure durch Oxydation an der Luft verschwunden und sind obendrein O_6 zugetreten:

$$Pb\,O,\ C_{32}\ H_{27}\ O_3 + O_8 =$$
$$Pb\,O,\ C_{32}\ H_{25}\ O_9 + 2\ HO.$$

Man sieht also, was geschieht, wenn leinölsaures Blei an der Luft in dünnen Lagen lange genug bleibt.

Weisses linoxysaures Blei von einer andern Bereitung (aus einer ätherischen Solution von leinölsaurem Blei, welches an der Luft auf Glas gestrichen) wurde mit Aether, welcher etwas Essig

säure enthielt, ausgezogen, um die Elainsäure des elainsauren Bleies, welche in gewisser Quantität hier anwesend ist, zu entfernen und also das Salz reiner zu bekommen, als das obengemeldete; $^1/_{10}$ ungefähr ging in Auflösung über, $^9/_{10}$ war in Aether unlöslich und rein weiss.

Die Menge Bleioxyd, welche in dieser Verbindung verblieb, hat keinen Werth als Aequivalents-Menge. Sie betrug 31,1 pCt. nachdem dasselbe über Schwefelsäure getrocknet war.

100 Theile des organischen Stoffes, welcher in der Bleiverbindung vorhanden, gaben bei der Analyse:

				Berechnet
C	65,7	65,9	32	66,4
H	9,1	9,0	25	8,7
O	25,2	25,1	9	24,9.

Wir haben also hier dasselbe Resultat, wie in der vorigen Analyse.

Die beiden Bleiverbindungen schmelzen bei gelinder Wärme und werden dabei roth.

Es ist leicht, die weisse Linoxysäure aus ihrer Verbindung mit Blei zu trennen. Man bringt das Bleisalz in Alkohol, führt Schwefelwasserstoff hindurch und scheidet das Schwefelblei durch ein Filtrum. Wenn man Wasser dieser alkoholischen Auflösung zusetzt, so entseht ein reiner weisser Niederschlag der in Wasser unauflöslichen weissen Linoxysäure.

Wird die farbelose alkoholische Solution auf einem Wasserbade verdampft, so hinterlässt sie einen Rückstand, ähnlich dem venetianischen Terpentin, welcher erst wenig gefärbt ist, aber mit blutroth endigt. Die weisse Linoxysäure geht dabei in die rothe über, welche dieselbe Zusammensetzung hat.

Die farbelose alkoholische Solution, an der Luft verdunstet, trocknet zu einer farbelosen harzartigen Masse ein, die dabei stets etwas roth wird.

Von keiner Form der Linoxysäure habe ich Krystalle erhalten können und eben so wenig von einem der Salze.

Der farbelosen alkoholischen Solution von weisser Linoxysäure kohlensaures Kali zugefügt, verträgt die Säure selbst Kochen, ohne gefärbt zu werden. In gewöhnlicher Temperatur wird die farbelose Auflösung durch Aetzkali sogleich roth. Ebenso verhält sich kohlensaures Natron und Aetznatron.

Die farbelosen und rothen Kali- und Natronsalze sind in Wasser löslich.

Die Säure wird durch Wasser mit der farbelosen alkoholischen Auflösung in weissen Flocken niedergeschlagen. Ammoniak löst sie wieder auf. Durch Wärme wird die Auflösung nur wenig gefärbt.

Es setzen also nicht die festen kohlensauren Salze, sondern die ätzenden Alkalien die Säure um und zwar aus dem farbelosen in den rothen Zustand; Ammoniak aber nicht.

Essigsaurer Kalk in Wasser gelöst, erzeugt in der alkoholischen Solution einen Niederschlag, welcher durch Alkohol in der Wärme aufgelöst und durch Wasser aber wieder hergestellt wird. Das Kalksalz ist also in kochendem Alkohol auflöslich, in Wasser unauflöslich. Unter der Kochtemperatur des Wassers wird das Kalksalz bereits geschmolzen.

Essigsaure Magnesia verhält sich ebenso; das Magnesiasalz ist schon in kaltem Alkohol auflöslich. Das Barytsalz nicht.

Mit Kalk- oder Barytwasser vermischt entstehen in der alkoholischen Auflösung weisse Niederschläge, welche schnell gelb und beim Erwärmen roth werden und schmelzen.

Das Eisenoxyd der weissen Linoxysäure ist gelb, das Kupfersalz schön grün, das Silbersalz weiss und letzteres wird in der Wärme schwarz. Essigsaures Blei giebt in der alkoholischen Lösung ein weisses Salz, welches in der Flüssigkeit bei 100° dunkler an Farbe wird.

In den Verbindungen mag 1 Aequivalent Basis erkannt werden und in der freien Säure HO, C_{32} H_{25} O_9 wenn sie rein sind. Die weisse Linoxysäure entsteht bei Oxydation des leinölsauren Bleies an der Luft. Sie entsteht auch durch Oxydation von freier Linoleinsäure an der Luft, hat aber dann 2 Aequivalent Wasser mehr gebunden.

Wird Linoleinsäure in sehr dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, so wird sie stets schwer und erhält schliesslich ein constantes Gewicht. Es ist dann eine klebrige harzartige farbelose durchscheinende Substanz geworden, ein Hydrat der weissen Linoxysäure.

Die Zerlegung dieser Säure gab luft-trocken;

		Berechnet
C 61,0	32	60,8
H 9,3	28	8,9
O 29,7	12	30,3.

Durch Trocknen bei 100° verlor sie in zwei Versuchen 6,9

und 6,5 pCt. im Mittel; 6,7 pCt. an Gewicht und wurde blutroth. Wir werden dies weiter unten beschreiben.

Wir sehen, die Linoleinsäure absorbirt O_8 und verändert sich in weisse Linoxysäure. Sie bewirkt es in wenigen Tagen, als ob es Kalium oder Natrium wäre.

Es ist nicht daran zu zweifeln, ein Aequivalent Wasser ist hier nur basisches Wasser in der an der Luft entstandenen Säure; HO, C_{32} H_{25} O_9, zwei Aq.[1])

Hiermit glaube ich genügend die Zusammensetzung des Oxydationsproductes der freien Leinölsäure, wie sie an der Luft entstanden, festgestellt zu haben sowie auch von der Säure in Verbindung mit Bleioxyd, der weissen Linoxysäure.

Wenn es wahr ist, dass das Hydrat von Leinölsäure C_{32} H_{28} O_4 = 252 indem sie an der Luft oxydirt wird, 8 Aequivalent Sauerstoff aufnimmt und C_{32} H_{28} O_{12} = 316 wird, dann müssen 100 Theile reine Leinölsäure 125,4 dabei geben, denn 252: 316 = 100: 125,4.

Ich erwähne hier zwei Versuche, welche mit Leinölsäure, die weder mit besonderer Fürsorge bereitet war, noch für rein gehalten wurde, angestellt waren. Sie hatte bereits mehr oder weniger Sauerstoff aufnehmen können und konnte deshalb eine Gewichtszunahme von 25,4 pCt. hier nicht erreicht werden. Ueberdies war alle Elainsäure darin, welche darin vorkommen kann. Auf 8 Theile Linoleinsäure haben wir 1 Theil Elainsäure erkannt. Die 25,4 pCt. müssen also jedenfalls um $^1/_9$ fallen, so dass wir von dieser Leinölsäure, wenn sie übrigens rein gewesen wäre, d. h. wenn sie nicht bereits Sauerstoff aufgenommen hätte, nicht mehr als 22,6 pCt. Gewichtszunahme sehen können.

Linoleinsäure aus leinölsaurem Blei (aus verseiftem Leinöl durch essigsaures Blei niedergeschlagen, durch Aether aufgelöst), durch Salzsäure abgesondert, wurde in einer Flasche mit sehr wenig Luft vier Monate vor dem Versuche aufbewahrt und hatte inzwischen eine rothe Farbe angenommen.

---

[1]) Ich kann hier keine Rechnung über die in der Linoleinsäure eingemengte Elainsäure aufstellen, da diese nach Gottlieb auch Sauerstoff aufnimmt (Annal. Bd. 57 S. 49). Es ist die Frage, in welchem Verhältnisse dies geschieht, wenn sie mit sich oxydirender Linoleinsäure gemengt ist. Unbekannt mit diesem Quantum kann ich allein darauf hinweisen, dass in dem genannten Oxydationsproducte von Linoleinsäure auch oxydirte Elainsäure vorkommt bis zu ungefähr $^1/_9$ des Ganzen.

0,543 wurde auf einem Bleche von 220 □Centim. Oberfläche den 24. December in diffusem Lichte in ein Zimmer, wo nur acht Stunden im Tage geheitzt wurde, der Luft ausgesetzt und täglich mit Aether befeuchtet, um die Berührung mit der Luft zu erneuern.

Die Gewichtszunahme war:

24. December	0,543		2. Januar	0,003	—
27. „	0,043		3. „	0,001	—
29. „	0,049		4. „	0,001	+
30. „	0,009		5. „	0,001	+
31. „	0,002	—		0,103	+
				0,006	—
				0,097	+

Von nun an war ein kleiner Wechsel im Gewichte, je nachdem der Feuchtigkeitszustand der Luft war.

Rechnen wir bis zum 5. Januar, so haben wir 0,097 Sauerstoff durch 0,543 Linoleinsäure C_{32} H_{28} O_4 condensirt, d. i. 17,9 pCt.

17,9 ist von 22,6 entfernt, ich habe indess Rechenschaft von der Differenz gegeben. In 6 Tagen war die Oxydation dieser dünnen Schicht indessen vollendet.

Ein anderer Versuch mit derselben Leinölsäure gab dasselbe Resultat, aber die totale Oxydation fand langsamer statt, weil die Säure nicht immer durch Aether über die ganze Oberfläche des Bleches von 220 □Centim. vertheilt war.

Am 19. December wurde in demselben Zimmer 0,519 derselben Leinölsäure auf einem grossen Bleche so gut wie möglich vertheilt.

Die Gewichtszunahme war:

20. December	0,013	2. Januar	nichts	
21. „	0,005	3. „	0,001	
22. „	0,024	4. „	0,002	
23. „	0,011	5. „	nichts	
24. „	0,009	6. „	0,002	
27. „	0,010	9. „	0,002	
29. „	0,006	11. „	0,001	
30. „	0,003	16. „	0,002	
31. „	0,001	18. „	0,001	
		21. „	0,002	—
			0,093	+
			0,002	—
			0,091	+

Die Zunahme war 17,5 pCt.

Ich habe dieselben Versuche mit anderer Leinölsäure wiederholt, die durch Kälte von den festen Fettsäuren befreit war. Hier kann die Zunahme 22,6 Theile bei 100 sein, wenn nämlich von dem eingemengten Elain nichts verändert wäre. Die Säure wurde auf ein Blech in gewöhnlicher Temperatur an die Luft gebracht und die Säure zuweilen mit Aether befeuchtet.

Das Resultat war:

6.	Februar	0,636	15.	Februar	0,005 —
9.	„	0,058	17.	„	0,007 +
10.	„	0,019	18.	„	0,002
11.	„	0,012	24.	„	0,006
13.	„	0,008	1.	März	0,003
14.	„	0,015			0,130 +
					0,005 —
					0,125 +

Es nahmen also 100 Theile 19,7 Theile auf.

Damit glaube ich, ist die Thatsache der Absorption von Sauerstoff durch Leinölsäure an die Zusammensetzung des farbelosen terpentinartigen Oxydationsproductes $C_{32}\ H_{28}\ O_{12}$ geschlossen.

Wird Linoleinsäure in dünnen Schichten sehr lange der Luft ausgesetzt, so entsteht weisse Linoxysäure, welche terpentinartig und klebrig ist, aber das Klebrige immer mehr verliert. Erst nach vielen Monaten hat sie die Eigenschaft verloren und ist dann erst trocken. Leinöl trocknet in so vielen Tagen als Leinölsäure in Monaten.

Hier findet eine äusserst langsame Umsetzung statt. $C_{32}\ H_{28}\ O_{12}$ (Linoxysäure) verliert dabei 1 Aequivalent HO und bildet eine in Aether unauflösliche neutrale weisse Substanz, welche wir später antreffen, wo über das Trocknen von Leinöl an der Luft gesprochen wird.

Ich habe sie Linoxyn genannt; sie ist $C_{32}\ H_{27}\ O_{11} = HO,\ C_{32}\ H_{26}\ O_{10}$ und wird durch Alkalien in der Wärme sogleich in die rothe Linoxysäure verändert.

Die Veränderung von Linoxysäure in Linoxyn: $C_{32}\ H_{28}\ O_{12}$ in $C_{32}\ H_{27}\ O_{11}$ kann man beschleunigen, wenn man erstere in sehr dünnen Lagen der Luft aussetzt und durch Aether dann und wann die Lagen in Bewegung bringt. Zuerst wird Alles in Aether aufgelöst, nach einigen Tagen sieht man bei Erneuerung des Aethers weisse Flocken auftreten; diese nehmen zu und nach Monaten ist

das terpentinartige ganz verschwunden und in Aether unauflöslich geworden. Dann ist es Linoxyn.

Von gekochtem Leinöl in dünnen Lagen erhält man das Linoxyn in wenigen Tagen.

Das Trocknen von Linoleinsäure beruht also auf zwei Prozessen: 1) Bildung der klebrigen Linoxysäure C_{32} H_{28} O_{12}. Diese ist in wenigen Tagen vollbracht. 2) Bildung des nicht klebrigen Linoxyns C_{32} H_{25} O_{11}. Dieses bedarf Monate. Ist Linoleinsäure an Bleioxyd gebunden und wird dies der Luft ausgesetzt, so wird der zweite Prozess nicht vollendet. Es wird linoxysaures Blei gebildet, welches zerbröcklich ist. Wird Linoleinsäure mit alkalischen Basen oder alkalischen Erden in Ueberschuss der Luft ausgesetst, so wird zuerst eine weisse Verbindung gebildet, welche jedoch später roth wird.

Rothe Linoxysäure.

Die blutrothe harzartige Säure, welche mehrmals erwähnt und mit ein Oxydationsproduct der Linoleinsäure ist, hat die Zusammensetzung der weissen Linoxysäure.

Aus weissem linoxysaurem Blei wird sie durch erwärmte verdünnte Salzsäure erhalten. Der anfänglich farblose, terpentinartige, klebrige Stoff (weisse Linoxysäure) wird rother und rother. Nach Entfernung des Bleioxyds löse man dieselbe in Alkohol auf, filtrire und verdampfe. Auf viele andere Weisen wird dasselbe Object erhalten, wie wir hier unten sehen werden.

Bereitet, wie angegeben, ist es eine Substanz, welche in gewöhnlicher Temperatur fest, aber weich ist, sehr leicht schmelzbar, in Alkohol und Aether mit rother Farbe auflöslich, alsdann sauer reagierend, in Wasser unauflöslich.

Die Analyse dieser Säure, bei 100° getrocknet, hatte gegeben:

			Berechnet
C	66,9	32	66,4
H	8,8	25	8,7
O	24,3	9	24,9.

Diese Säure hat weniger HO als die, welche auf andere Weise erhalten wird, worüber später näheres. Unterschiede in den Eigenschaften habe ich dabei nicht sehen können. Die rothe Säure in Alkohol gelöst und mit neutralem essigsaurem Blei niedergeschlagen giebt ein Salz, welches bei 100° getrocknet 23,5 pCt. Pb O giebt:

$$5\ (C_{32}\ H_{25}\ O_9)\ 4\ Pb\ O \text{ erfordert } 23{,}5.$$

Der Zusammensetzung dieses Salzes kann man also kein Vertrauen schenken.

Die rothe Säure wird in kohlensaurem Natron und Wasser warm aufgelöst unter Entwicklung von Kohlensäure.

Ein solches Salz, durch absoluten Alkohol gereinigt, gab:

	$NaO, C_{32}H_{25}O_9$ erfordert
NaO 9,6	9,7.

Dies Salz ist also neutral.

Die Zusammensetzung der freien Säure ist eigentlich $HO, C_{32}H_{25}O_9$. Aber unter dem Einflusse der Salzsäure ist 1 Aequivalent HO ausgetrieben. So erhalten, hat sie nicht eine rein rothe, sondern braunrothe Farbe. Durch Aufnahme von Basen verliert sie also kein Wasser.

In kleiner Menge wird die rothe Linoxysäure aus Leinölsäure in der gewöhnlichen Temperatur an der Luft gebildet, wodurch sie roth wird. Um aber ganz gebildet zu werden, gehören entweder Wärme, stärkere Säuren oder Alkalien dazu.

Leinölsäure, in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, nimmt an Gewicht so lange zu, bis $C_{32}H_{28}O_{12}$ entstanden ist, eine farbelose klebrige Substanz, dem venetianischen Terpentin ähnlich, weisse Linoxysäure. Diese verliert in trockener Luft nichts, aber auf einem Wasserbade in zwei Versuchen 6,9 und 6,5 im Mittel 6,7 pCt. an Gewicht und wird dabei blutroth und in rothe Linoxysäure verwandelt. — 6,7 pCt. Gewichtsverlust ist 2 HO, denn $C_{32}H_{28}O_{12} = 316$, und $C_{32}H_{26}O_{10} = 298$ — $316 : 298 = 100 . X . X = 94{,}3$ also 5,7.

Die Analyse dieser so erhaltenen bei 100° getrockneten rothen Substanz gab folgendes:

			Berechnet
C	64,4	32	64,4
H	8,9	26	8,7
O	26,7	10	26,9.

Die auf diese Weise erhaltene rothe Linoxysäure hat mehr HO, als wenn sie durch Salzsäure aus dem Bleioxyde abgesondert ist, wie die vorletzte, eine Eigenschaft, welche bei Harzsäuren öfter vorkommt. Bei 110° verliert sie, wenn sie bei 100 getrocknet, kein Wasser.

Wenn man dieselbe dadurch bereitet, dass man Leinölsäure an der Luft oxydiren lässt und das Oxydationsproduct bei 100°

erwärmt, so erhält man eine schön rothe Linoxysäure, durchscheinend, aber klebrig.

Bemerkenswerth ist, dass eine Erhöhung der Temperatur die Oxydation der Leinölsäure an der Luft, welche in der gewöhnlichen Temperatur in dünnen Lagen so schnell vollbracht wird, nicht sehr befördert. In Verbindung mit Bleioxyd wird Leinölsäure bei 100° nur theilweise in rothe Linoxysäure verändert. Eine ätherische Solution von leinölsaurem Blei wird an der Luft verdampft und der Rückstand im Wasserbade an der Luft viele Tage erwärmt, die bald blutroth gewordene geschmolzene Masse wird viel bewegt, um die Oxydation zu befördern.

Dies Salz war indess nur zur Hälfte in rothes linoxysaures Blei verändert und enthält noch die Hälfte leinölsaures Blei.

Auf die Menge Bleioxyd kann in diesem Salze keine richtige Rechnung gemacht werden, wie aus der Art der Sache folgt. Einmal erhielt ich 28,7 ein anderes Mal 28,5 pCt. Bleioxyd. — $Pb\,O$, $C_{32}\,H_{26}\,O_6$ erfordert 29,4 $Pb\,O$.

Die organische Substanz dieses Bleisalzes gab in 100 Th.:

			Berechnet
C	72,6	32	72,2
H	10,2	29	9,8
O	17,2	6	18,0.

Vielleicht $C_{64}\,H_{52}\,O_{12} = C_{32}\,H_{27}\,O_3 + C_{32}\,H_{25}\,O_9$.

Es ist bemerkenswerth, dass Linoleinsäure frei und in Verbindung mit Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur so schnell an der Luft oxydirt wird, und bei 100° viele Tage an der Luft erwärmt werden kann, ohne dass mehr als die Hälfte der Linoleinsäure oxydirt wird.

Die Leinölsäure, frei oder mit Bleioxyd verbunden, bildet in der gewöhnlichen Temperatur weisse Linoxysäure und bei 100° wird freie Linoxysäure schnell in rothe verändert, so wie auch unter Einfluss von Alkalien oder stärkeren Säuren, dass aber in Verbindung mit 1 Aequivalent Bleioxyd nur die Hälfte der Leinölsäure durch Wärme in die rothe Linoxysäure verändert wird. Die letztere Verbindung scheint eine beständige zu sein: $C_{32}\,H_{27}\,O_3 + C_{30}\,H_{25}\,H_9 + 2\,Pb\,O$.

In der organischen Chemie folgen wir gegenwärtig nicht der Gewohnheit, den complexen Gruppen, welche wir da antreffen, eine besondere bestimmende Kraft zuzuerkennen. Wir betrachten

sie vor allem als aus bestimmten Gruppen entstanden und in bestimmte Gruppen spaltbar.

In der Leinölsäure ist ein Vermögen, Sauerstoff aufzunehmen, wie im Kalium oder Natrium. Es geschieht, wenn sie mit Luft in Berührung kommt, frei oder gebunden. Aber was bemerkenswerth ist, sie bildet unter Einfluss von Salpetersäure kein anderes Product, als sie sich selbst bereitet, wenn sie einfach der Luft ausgesetzt wird.

Die genannte rothe Linoxysäure HO, C_{32} H_{25} O_9 ist nämlich von Sacc aus Leinölsäure und Leinöl bereitet[1]) nämlich aus 1 Th. Leinölsäure, 2 Theilen Salpetersäure und 4 Theilen Wasser durch Erwärmen. Er erhielt also eine Substanz, welche durch K_a O aufgelöst, durch H Cl präcipitirt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, eine gelbe harzartige Substanz gab, welche mit allen Eigenschaften unserer Lynoxysäure versehen war:

Gefunden Sacc		
C 65,1	32	64,4
H 9,2	26	8,7
O 25,7	10	26,9.

Wenn man nach Sacc Leinölsäure mit verdünnter Salpetersäure behandelt, sieht man, wenn die verdünnte Salpetersäure beginnt zu kochen, wie die Säure mehr oder weniger gelb wird. Ausser dem Geruche nach Thran, welcher entwickelt wird, spürt man keine andere riechende Stoffe als Dämpfe von Salpetersäure und nur Spuren von nitrösen Dämpfen. Die Leinölsäure wird dabei fester und gelb und es hält lange an, ehe die Wirkung ganz aufgehört und alles fest und roth geworden ist.

Aber der rothe Körper ist bereits vom Beginne an im Entstehen; wenn man nämlich die Leinölsäure noch wenig gefärbt sieht, giebt sie mit Kali übergossen eine blutrothe Solution. Es scheint also in der That hier auch erst weisse Linoxysäure gebildet zu werden, welche durch das Alkali in die rothe verändert wird.

Die Identität dieser Säure von Sacc mit der rothen Linoxysäure, besprechen wir in dem Capitel näher, wo von der Oxydation des Leinöls an der Luft die Rede ist.

Ich habe mich gefragt, ob die blutrothe Linoxysäure nicht wegen einer C_n haltenden Gruppe von der weissen Linoxysäure verschieden wäre, aber habe die Frage verneinend beantworten müssen.

---

[1]) Annalen Bd. 51. S. 222.

Wärme, Säuren, Alkalien verändern die farbelose Linoxysäure in die rothe. Beim Trocknen von Leinöl an der Luft und im Sonnenlichte besprechen wir die Eigenthümlichkeit, dass farbelose Lagen von getrocknetem Leinöl bei 80° roth werden. Werden solche Lagen, welche dunkelroth sind, dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so sind sie binnen wenigen Tagen wieder farbelos, und im Dunkeln bleiben sie so roth, wie sie bei 80° geworden waren. Das directe Sonnenlicht verändert die rothe Linoxysäure auch in die farblose Linoxysäure, eine Veränderung, welche man beschleunigt, indem man täglich ein wenig Aether auf eine dünne Lage derselben bringt und dadurch die untern Theile dem Lichte blosstellt. Die Veränderung im Gewichte war dabei folgende. Am 6. Februar wurde auf ein Blech von 220 □Centim. Oberfläche 0,268 Theile blutrothe Linoxysäure gebracht, mit Aether vertheilt und täglich mit Aether die ganze Oberfläche befeuchtet, der Sonne ausgesetzt, welche aber in den Tagen wenig hell schien. Am 25. war beinahe alles farblos geworden, es war ein Gewichtsunterschied von 0,016 d. i. 6 pCt. Gewichtsvermehrung. 100 wurden 106.

Also differiren weisse und rothe Linoxysäure weder in der Zusammensetzung noch im Wassergehalte, wenn man annimmt, dass die weisse direct aus Linoleinsäure entstanden, beim Erwärmen 6,7 pCt. Wasser verliert, wobei sie roth wird, und dass die rothe das Wasser wieder aus der Luft aufnimmt, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, wobei sie wieder weiss wird. $C_{32} H_{26} O_{10} = 289$ $C_{32} H_{28} O_{12} = 316$. Nun ist $298 : 316 = 100 : X. - X = 106$. Die erstere wird also an der Luft und dem Lichte wieder die letztere.

Ich habe keine befriedigende Resultate darüber erhalten können, wenn Leinölsäure täglich an der Luft bis 80° erwärmt um diese geradezu in rothe Linoxysäure zu verändern. Wird Leinölsäure über eine grosse Oberfläche bei 80° an der Luft erwärmt, so wird sie roth und in rothe Linoxysäure verändert. Aber eine Gewichtszunahme habe ich dabei nicht erhalten, welche Rechenschaft von der Oxydation giebt.

Constitution der Leinölsäure.

In erster Stelle wollen wir untersuchen, ob die Linoleinsäure zu den sogenannten „acetylirten" Säuren gehört, wozu die Elainsäure und viele andere gehören.[1])

[1]) Kolbe Org. Chemie Bd. 2 S. 1.

Leinölsäure, durch starke Abkühlung von den festen Fettsäuren getrennt, wurde mit einem Ueberschuss von Kalilauge in einer Retorte erwärmt. In keiner Periode wurde Wasserstoff entwickelt. Nachdem sie ganz trocken geworden, wurden Kohlenwasserstoffe entwickelt, welche theilweise gasförmig waren, und mit heller leuchtender Flamme brannten, theils als Oeltropfen im Halse der Retorte abgesetzt wurden und durch den scharfen Geruch, wie Acrolein zu unterscheiden waren, welcher Geruch ebenso wahrgenommen wurde, wenn einfach Leinölsäure destillirt wird.

Dass sich kein Wasserstoff entwickelt, trennt bereits die Leinölsäure von den sogenannten „acetylirten“ Säuren.

Der Inhalt der Retorte war nach dem Abkühlen wenig gefärbt und die Erhitzung also nicht zu weit getrieben. Der Inhalt wurde in Wasser vertheilt und durch verdünnte Schwefelsäure wurden die Fette daraus niedergeschlagen und das Ganze destillirt. Es wurde wohl eine sauer reagirende Flüssigkeit, aber keine Essigsäure erhalten. Die Menge dieser flüchtigen Säure war geringer. Sie hatte einen starken durchdringenden Geruch und gab mit Barytwasser, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber in Wasser unauflösliche fettsaure Salze. Das letzte Salz wird beim Erhitzen reducirt.

Der nicht flüchtige durch Schwefelsäure abgeschiedene Theil war in gewöhnlicher Temperatur flüssig und in verdünnter Kalilauge ganz auflöslich. Es war noch unveränderte Leinölsäure, welche unter diesen Einflüssen nicht zerlegt war.

Es wurde ein Theil der Leinölsäure mit Kalihydrat erhitzt, in Kohlenwasserstoffe zerlegt, wobei etwas flüchtige Fettsäure gemengt war, ohne gleichzeitige Entwicklung von Wasserstoff oder Bildung von Essigsäure und bei fortgesetzter Erhitzung wurde alles darin verändert. Letzteres geschieht aber nicht leicht. In einer silbernen Schaale wurde Leinölsäure mit Aetzkali erhitzt, bis Alles kohlschwarz geworden war. Die zurückbleibende Masse mit Wasser behandelt, lieferte, durch Schwefelsäure zerlegt, dieselbe flüssige, nicht flüchtige fette Säure, welche nach der ersten Methode erhalten war. Sie war sehr leicht verseifbar durch Kalilauge und wurde daraus durch eine Säure präcipitirt. Die fette Säure erzeugte mit Salpetersäure erwärmt dieselbe rothe harzartige Substanz, welche Leinölsäure giebt und mit Alkalien blutrothe Salze bildet (rothe Linoxysäure).

Ich bezweifle also, ob eine ausführlichere Untersuchung von

der Einwirkung des Aetzkali auf Leinölsäure einiges Licht auf ihre Natur werfen kann und ich habe deshalb weiter davon abgesehen.[1]

Die Leinölsäure schliesst sich in ihren Oxydationsproducten an die Harze, an Cautchouc und Gutta Percha, an verschiedene Wachsarten.

Die Camphenen, $C_{20}\ H_{16}$ verdoppeln ihr Aeq.-Gewicht, wenn sie Sauerstoff aufnehmen und Harze bilden. Es giebt viele Camphenen, die isomer sind.

Darnach sind andere Körper gestellt, die man von $C_8\ H_7$ ableitet, wenigstens viermal höher: $C_{32}\ H_{28}$. Diese sind dann mit den Camphenen homolog und differiren um $C_{12}\ H_{12}$. Wieviel zwischen beiden liegen, ist noch unbekannt.

Nehme ich in den Gallsäuren (die Stickstofffreie) $C_5\ H_4$ oder $C_8\ H_7$ an, so komme ich zu folgender Vorstellung wobei ich nun der Schreibart folge, welche gegenwärtig allgemein ist, aber nicht von Dauer sein wird:

$C_{48}\ H_{42} = 6\ X\ C_8\ H_7$. — $C_{48}\ H_{42} - H_6 + O_{12} = C_{48}\ H_{36}\ O_6 + 6\ HO$. In den Gallsäuren nun findet man $C_{48}\ H_{36}\ O_6$ + und HO oder + 2 HO oder + 4 HO.

Die Leinölsäure ist $C_{32}\ H_{28}\ O_4$ und giebt Oxydationsproducte $C_{32}\ H_{28}\ O_{12}$ u. s. w. Die Gallsäuren geben mit Salpetersäure behandelt $C_{32}\ H_{24}\ O_{14}$, Choloidansäure und $^1/_2$ von $C_{32}\ H_{20}\ H_{20}$ Cholesterinsäure.

Das Anhydrid von Leinölsäure ist ein Stoff wie geschmolzenes Cautchouk $C_{32}\ H_{27}\ O_3$. Durch Salpetersäure wird es in HO $C_{32}\ H_{23}\ O_9$ verändert. — $C_{32}\ H_{24}\ O_{10}$ differirt von $C_{32}\ H_{28}\ O_4$ um $- H_4 + O_6$.

So lange $C_{32}\ H_{28}$ in Leinölsäure intact bleibt, so lange gehört die Säure zu den Fetten. Durch Verflüchtigung von 1 oder 2 Aeq. H tritt sie in die Reihe der Harze.

So ist sie denn zwischen die grosse homologe Reihe der fetten Säuren gestellt, wovon Palmitinsäure $C_{32}\ H_{32}\ O_4$ der vornehmste Repräsentant ist und die Oxydationsproducte von den Camphenen und Analogen.

Palmitinsäure ist wahrscheinlich der Mutterstoff der Leinölsäure, so wie sie es auch wahrscheinlich von der Elainsäure ist:

---

[1] Von der als Elainsäure anwesend vorausgesetzten Fettsäure ist hier auch keine Essigsäure gesehen.

Palmitinsäure	$C_{32}\ H_{32}\ O_4$
Linoleinsäure	$C_{32}\ H_{28}\ O_4$
Linoxysäure	$C_{32}\ H_{26}\ O_{10}$
Oxydationsproduct des Anhydrids der Leinölsäure durch Salpetersäure .	$C_{32}\ H_{24}\ O_{10}$
2 Aeq. Korksäure	$C_{32}\ H_{28}\ O_{16}$.

Von der eigentlichen Constitution der Leinölsäure hier Rechenschaft zu geben, war unmöglich, weil wir noch nicht mit der Natur der ganzen Classe von Stoffen bekannt sind, wozu Leinölsäure gehört. Die Kohlenstoffatome derselben sind noch nicht getrennt und bieten der Oxydation Widerstand, selbst durch Salpetersäure, wodurch viel Sauerstoff zur Gruppe tritt und nur H_2 verflüchtigt werden.

Wo über Oxydation von Leinöl an der Luft gesprochen wird da wird auch über die Verbindung von Leinölsäure mit einigen Wachsarten und Kork gesprochen werden.

Nichtflüchtige Fettsäuren von Mohnöl und Nussöl.

In der Untersuchung dieser beiden Oele bin ich viel kürzer gewesen.

Zuerst habe ich sie mit Natron verseift, die helle Seifenlösung durch Schwefelsäure zersetzt, mit Wasser die fetten Säuren gewaschen, in Alkohol aufgelöst und diese alkoholische Auflösung stark abgekühlt, um die fetten Säuren der $C_n\ H_n\ O_4$ kennen zu lernen, die darin vorkommen.

Aus frisch bereitetem Mohnöl wurde als erste abgesetzte Säure, nach wiederholter Krystallisation eine Fettsäure erhalten, welche bei 53°,25 schmolz und also Myristinsäure war, womit sie auch in jeder Hinsicht überein kam. Nach Heintz schmilzt die reine Säure bei 53°,8. Stearinsäure oder Palmitinsäure kam aus diesem Mohnöl nicht zum Vorschein. In einer Sorte Mohnöl des Handels habe ich eine sehr kleine Menge Palmitinsäure gefunden, welche bei 62° schmolz, aber keine Spur von Stearinsäure.[1])

Die alkoholische Auflösung, woraus die Myristinsäure abgeschieden war, wurde verdampft und aufs Neue stark abgekühlt. Es setzte sich eine Fettsäure ab, welche bei 46° schmolz und

---

[1]) In den chemischen Untersuchungen Th. 3 S. 142 sind Stearinsäure und Palmitinsäure in Mohnöl angegeben, aber keine Myristinsäure oder Laurinsäure.

welche aufs Neue in Alkohol aufgenommen und umkrystallisirt, nach Trennung der zuerst abgesetzen, eine Fettsäure gab, die ganz mit der Laurinsäure übereinstimmte. Sie schmolz bei 44°. Nach Heintz schmilzt die reine Säure bei 43°,6.

Die Menge der letzteren war grösser als die der ersteren.

Aus einer andern Sorte Mohnöl habe ich wieder keine Spur Stearinsäure und Palmitinsäure, aber nur Myristinsäure und Laurinsäure erhalten, fette Säuren, welche die diesen zwei Säuren zukommenden Schmelzpunkte haben.

Weder von Mohnöl, noch von Nussöl habe ich diese Säuren weiter untersucht, aber ihre Schmelzpunkte und ihre allgemeimeine Eigenschaften bestimmt.

Aus frisch bereitetem Nussöl von frischen Nüssen wurde durch Verseifen mit Natron und nach vorher erwähnter Behandlung keine Stearinsäure oder Palmitinsäure, aber als zuerst auskrystallisirte Säure Myristinsäure erhalten, welche bei 53°,5 schmolz. Die zweite aus dem abgekühlten Alkohol abgesetzte Säure schmolz bei 44°, der Schmelzpunkt der Laurinsäure, womit sie auch ganz übereinstimmte.

Diese beiden Oele unterscheiden sich also vom Leinöl im Gehalte an Glyceriden von festen Fettsäuren.

Was die Menge dieser beiden festen Fettsäuren betrifft, welche in beiden Oelen vorhanden sind, so bin ich mit allen Bestimmungen, welche ich darüber machte, auch in Verbindung mit der Menge Elainsäure in jedem Oele unbefriedigt geblieben und theile die Resultate der verschiedenen hier folgenden Methoden mit.

Frisches Mohnöl und frisches Nussöl wurden mit Kali verseift, die Seifen durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die fetten Säuren durch Wasser gereinigt, in schwachem Alkohol aufgelöst und im Winter durch eine Mischung von Eis und Kochsalz stark abgekühlt, wie früher beim Leinöl angegeben.

Auf diese Weise erhielt ich an festen Säuren aus 100 Th.

Mohnöl 13,7
Nussöl 10,9.

Da in beiden Oelen Laurin ist, und Laurinsäure sich aus Alkohol so schwierig absetzt und sicher aus einer alkoholischen Auflösung von Linoleinsäure, so traute ich diesem Resultate nicht.

Ich unternahm daher alles, wie beim Leinöl geschehen, mischte allen fetten Säuren Ammoniak hinzu, alsdann essigsaure Magnesia.

Nach 48 Stunden wurden die Magnesiasalze abgesondert, durch eine Säure zerlegt aus neuen festen Fettsäuren von 100 Th. Oel erhalten:

Mohnöl 11,6
Nussöl 12,7

Mengen, welche von den vorigen nicht viel abweichen.

Aber ist nun laurinsaure Magnesia, welche in einfachem Alkohol nicht unauflöslich ist, nicht lösbar in dem bei unsern Versuchen anwesenden Auflösungsmittel? Es war eine schwache alkoholische Solution von Linoleinsäure, Ammoniak und essigsaurer Magnesia.

100 Th. reine Laurinsäure wurden in schwachem Alkohol aufgelöst, Ammoniak hinzugefügt, zuletzt essigsaure Magnesia in Alkohol gelöst. Aus dem Niederschlage von reiner laurinsaurer Magnesia wurden hier nur 66 Th. von 100 zurück erhalten; es blieben also 34 in Auflösung.

Auch diese Methode ist also eine schlechte, nicht wegen der Myristinsäure, sondern um die Laurinsäure in Menge im Mohnöl und Nussöl kennen zu lernen.

Essigsaurer Baryt hätte uns, wie mir scheint, der Wahrheit näher gebracht.

Jedenfalls sind 11--14 Th. Myristinsäure aus Laurinsäure in 100 Th. dieser Oele sicher viel zu geringe, wie aus der elementaren Zusammensetzung dieser Oele hervorgeht.

Auf folgende Weise erhielt ich denn auch ganz andere Resultate.

Auf blecherne Schalen von 220 □Centim. Oberfläche wurden die 2 Sorten Mohnöl und die 2 Sorten Nussöl (nicht ganz frisches Nussöl) in dünnen Schichten an der Luft der Oxydation übergeben. Nachdem sie ganz trocken waren, wurde Alles mit Aether ausgezogen, worin alles unauflöslich ist, was von der Linoleinsäure dieser beiden Oele entstanden, während die fetten Säuren, welche zu andern Glyceriden der Oele gehören, im Aether aufgelöst werden mussten.

Auf diese Weise erhielt man von 100 Th. der gebrauchten Oele, in Aether löslich:

Mohnöl des Handels	Mohnöl frisch bereitet	Nussöl sehr alt	Nussöl weniger alt
27,5	28,6	34,9	36,1

Das in Aether Unauflösliche enthielt alle Eigenschaften von Linoxyn.

Die mitgetheilten Resultate correspondiren vollständig und man sieht hier — da Leinöl nur 20 Th. an Aether abgiebt, wenn 100 Th. Oel getrocknet und dann mit Aether behandelt werden — dass Mohnöl und Nussöl in ihren Einmischungen von Leinöl sehr differiren, vorzüglich Nussöl.

Es ist mir nicht geglückt, diese in Aether auflöslichen fetten Säuren von Mohnöl und Nussöl näher so zu scheiden, dass ich Vertrauen dazu haben konnte. Wenn man hier wie bei den Leinölsäuren das an festen fetten Säuren erhaltene von dem durch Aether Aufgelösten aus dem getrockneten Oele abziehen und es als veränderte Elainsäure in Rechnung bringen würde, würde zu einem Gehalte an Elainsäure in Mohnöl von 13 - 15 pCt. und in Nussöl von 23—25 pCt. leiten.

Aber wir sagen, dass die Menge Myristinsäure und Laurinsäure in beiden Oelen bei obengemeldeten Versuchen zu niedrig ausgefallen war. Also muss auch weniger Elainsäure darin vorkommen. Die Elainsäure gehört zu den 27—28 und 35—36 pCt. durch Aether aufgelösten fetten Säuren.

Wenn ich dann ein Schema von dem Gemenge gebe, welches Mohnöl aufbaut und Nussöl bildet, so betrachte man dies nur als ein Beispiel, worin ich 8 und 6 pCt. Elain in jedem Oele voraussetze, was die folgende Berechnung wenig verändert.

Mohnöl:

	14 Th. Myristin +	6 Th. Laurin +	80 Th. Linolein =	Summe	Mohnöl Analyse
C	10,472	4,404	61,68	76,6	76,6
H	1,666	0,696	8,64	11,0	11,2
O	1,862	0,900	9,68	12,4	12,2

Nussöl:

	10 Th. Myristin +	20 Th. Laurin +	70 Th. Linolein =	Summe	Nussöl Analyse
C	7,48	14,68	53,97	76,1	76,1
H	1,19	2,32	7,56	11,1	11,3
O	1,33	3,00	8,47	12,8	12,6

Wieviel Werth in diesen Beispielen liegt, wollen wir näher zeigen.

Die Gewichtszunahmen beim Oxydiren des Mohnöls und Nussöls an der Luft unterstützen die gegebene Vorstellung. Aber für einige Procente der einen oder andern Einmischung mehr oder weniger kann ich nicht einstehen.

Ich habe gesagt, dass das in Aether Unauflösliche des getrockneten Mohnöls und Nussöls, das Linoxyn, in seinen Eigenschaften dem von Leinöl gleich sei.

Aber es muss doch ein Unterschied zwischen dem in diesen 3 Oelen anwesenden Linolein sein. Verseift man die frischen Oele mit Kali und scheidet man die fetten Säuren ab, so sieht man die Säuren des Leinöls sich an der Luft schnell färben, weniger die Säuren des Mohnöls, am wenigsten die des Nussöls. Für die Malerei ist dies von Wichtigkeit.

Uebrigens ist das Gemenge aller fetten Säuren des Leinöls bei 0° butterartig und es ist das Gemenge von Mohnöl bei dieser Temperatur viel mehr consistent, von Nussöl beinahe ganz fest, was mit einem grossen Gehalte an festen Fettsäuren im Mohnöl, vorzüglich im Nussöl, dann im Leinöl in Uebereinstimmung steht.

Endlich bemerke ich, dass beim Trocknen das Leinöl viel später eine nicht klebrige Schicht bildet, als Mohnöl, und dass Nussöl von allen dreien am langsamsten trocknet, obgleich es am schnellsten Sauerstoff aufzunehmen beginnt.

Dies Alles wird durch die Versuche näher bewiesen, wenn wir über die Oxydation dieser 3 Oele an der Luft sprechen.

Weisse Linoxysäure aus Mohnöl.

Mohnöl mit einer Natronlauge verseift, wurde durch neutrales essigsaures Blei in eine Bleiseife verwandelt, diese mit Wasser ausgewaschen und mit Aether extrahirt.

Die ätherische Solution wurde über einer grossen Oberfläche an der Luft verdampft, dann und wann mit Aether befeuchtet, um die Berührungspuncte mit der Luft zu vergrössern. Allmälig wurde das Salz in Aether unauflöslich. Endlich wurde das Unauflösliche mit Aether ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Es war grauweisslich, hatte keine Spur von roth, wie das Bleisalz von Leinölsäure, welches unter denselben Umständen erhalten. Aber beim Mohnöl hatten wir hier ein basisches Salz. Das Salz wurde bei 100° getrocknet, wobei es 4,2 pCt. verlor und nur wenig dabei gefärbt wurde. Es hatte folgende Zusammensetzung:

			Berechnet
C	37,6	32	37,6
H	5,2	25	4,9
O	13,8	9	14,1
PbO	43,4	2	43,4.

Dies Wenige möge vorerst genügen, um die Identität des Oxydations-Products von Leinölsäure, von Leinöl und von Mohnöl an der Luft zu beweisen, wenn auch ein Unterschied darin liegt, dass beim Mohnöl keine rothe Linoxysäure auftritt. Rechnet man: 2 PbO, $C_{32} H_{25} O_9$ welches durch Oxydation entstanden ist, zu der Säure, woraus $C_{32} H_{25} O_9$ geworden ist, dann erhält man 2 PbO, $C_{32} H_{27} O_3$, enthaltend 47,7 pCt. PbO, für das Salz, welches anfangs der Luft ausgesetzt wird, nämlich basisches leinölsaures Blei. Dies stimmt ganz mit dem Versuche überein.

Producte der trockenen Destillation des Leinöls.

Von nicht trocknenden Oelen sind die Producte der trockenen Destillation ausführlich untersucht, von den trocknenden nicht. Es ist wichtig, dabei zu verweilen. Zuerst hat man darin eine Controlle, was die Verseifung gelehrt hat in Ansehung des Palmitins, Myristins u. s. w. Ferner wenn wirklich Elain oder ein Verwandter im Leinöl vorkommt, muss man bei der trockenen Destillation acidum sebacicum (brandige Fettsäure) erhalten.[1]) Und endlich erhält man nähere Kenntniss von der Art der Leinölsäure, welche durchaus von der der Elainsäure sich unterscheidet.

Eines der Producte von der trockenen Destillation des Leinöls, das nicht flüchtige, giebt den Schlüssel zu Vielem, welches auf die Kenntniss der Leinölsäure Beziehung hat.

Ich gebe wieder die Geschichte und meine eigene Untersuchung, zeichne hier aber auf, dass die flüchtigen Producte, welche hierbei erhalten, diejenigen sind, die Elain, Palmitin und Myristin liefern und dass das Nichtflüchtige das Anhydrid von Leinölsäure ist, $C_{32} H_{27} O_3$, wenn man bei gelinder Wärme die trockene Destillation vollbringt.

Durch Erhitzen fetter Oele über 250° werden sie zerlegt, darunter wenig; darüber mehr und mehr, nachdem die Temperatur steigt. Die Zerlegungs-Producte neutraler fetter Oele (trocknende und nicht trocknende) enthalten stets Acrolein, deshalb müssen dabei auch fette Säuren frei werden.

Enthält das neutrale fette Oel Palmitin, so hat man im Destillate Palmitinsäure zu erwarten. Freie Palmitinsäure erhitzt, wird theils unverändert überdestillirt, aber für einen Theil bei

---

[1]) Andere Oelsäuren als Elainsäure geben auch Sebacylsäure, z. B. Hypogaeasäure $C_{32} H_{30} O_4$. Diese Säure schmilzt bei 34—35°. Ich habe sie weder aus Leinöl, noch Mohnöl, noch Nussöl absondern können.

höherer Temperatur auch in Palmiton verändert, so dass zugleich Kohlensäure und Wasser frei werden.

Da nun Palmitin im Leinöl vorkommt, hat man unter den Producten der Destillation des Leinöls bei hoher Temperatur ausser Kohlensäure und Wasser, Palmiton uud Palmitinsäure neben Acrolein zu erwarten.[1]) Diese Stoffe entweichen also auch beim Kochen von Leinöl und um so mehr, je länger man kocht.

Enthält Leinöl Myristin, so muss neben Acrolein auch Myristinsäure vorkommen, wenn man vorsichtig destillirt.[2])

Enthält Leinöl Elain, so erhält man unter den Destillations-Producten dasselbe, was einfaches Elain giebt: Acrolein und die Zerlegungsproducte von Elainsäure.[3])

Man weiss, dass die trocknen Destillationsproducte jeder Substanz bei jeder Temperatur verschieden sind. Was Sacc[4]) von den Destillationsproducten des Leinöls gesagt hat, gilt nur für einen Fall. Er sagt, wenn Leinöl in einem verschlossenen Gefässe erhitzt wird, ohne zu kochen, eine gewisse Menge weisser Dämpfe ausgetrieben werden, welche im Halse der Retorte zu einer hellen ölartigen Flüssigkeit verdichtet werden und einen Geruch nach frischem Brode[4]) haben. Die Entwicklung dieser Dämpfe hört plötzlich auf, das Oel kommt ins Kochen, bläht sich gewaltig auf und an seiner Oberfläche entsteht ein Häutchen, welches berstet. Von diesem Augenblicke ab gehen stets braune Producte über, bis

---

[1]) Varrentrapp (Annal. der Pharmacie Bd. 35 S. 65) erhielt durch langsame Destillation von Olivenöl Palmitinsäure mit ein wenig Palmiton vermischt. Nach Dupuy (Annal. de Chem. et de Phys. Tom. 29 pag. 319 und Tom. 32 pag. 53) giebt Olivenöl destillirt auch Stearinsäure mit Palmitinsäure und Elainsäure, ferner eine Säure an Buttersäure erinnernd und Acidum sebaicum.

[2]) Bei trockner Destillation wird Myristinsäure theils zerlegt, theils unverändert sublimirt. Myristin giebt bei trockner Destillation Acrolein und eine Fettsäure, welche nicht näher bestimmt ist (Gmelin's Handbuch von Kraut Bd. 7 S. 114 und 1145.

[3]) Die Producte der trocknen Destillation von Oelsäure sind folgende (Gottlieb Annal. Bd. 57 S. 63 und Gmelin's Handbuch von Kraut Bd. 7 S. 1487). Einige Grade über 100° wird sie bereits braun und giebt dann bei höherer Temperatur Kohlenwasserstoffe, ein wenig Kohlensäure und Wasser, ein Destillat gefärbt von einem wenig gefärbten Oelgemische und lässt wenig Kohle zurück. Das Oelgemische enthält Acidum sebaicum, unzerlegte Oelsäure und Kohlenwasserstoffe, von einem Kochpunkte von 160 zu 280°, über demselben Essigsäure, Caprylsäure und Caprinsäure, wie es scheint auch Buttersäure und Baldriansäure.

[4]) Annalen Bd. 51 S. 213.

das Oel sich in eine gallertartige, caoutchoucartige Masse verändert hat.

Ausser ersterem und letzterem habe ich von diesen allen bei der trocknen Destillation des Leinöls nichts gesehen. Sacc scheint bei einer hohen Temperatur destillirt zu haben. Um so wenig als möglich die Producte der Substanzen, welche bei einer hohen Temperatur frei geworden, aufs Neue anzugreifen, muss man eigentlich nicht kochen, sondern gelinde erhitzen, so, dass die höhere Temperatur in der That Trennung veranlasst, aber auch nicht mehr, keine Zerstörung des Getrennten.

Kochte ich jedoch Leinöl in einer Retorte stark, so sah ich wieder ganz etwas anderes als Sacc.

Wir müssen also langsam erhitzen und kochen unterscheiden. Durch Kochen des Leinöls an der Luft erhält man entweder sogenanntes gekochtes Oel oder, weiter kochend, Vogelleim; noch weiter kochend Buchdruckfirniss, wobei sich der entwickelnde Dampf entweder entzündet oder nicht.

Ueber ein gewisses Maass erhitzt, ist das Leinöl nicht mehr trocknend, wird aber klebrig oder elastisch. Um trocknend zu bleiben, muss es bis zur gewissen Entwicklung von $C_6 N_5 O_3$ erhitzt werden; wenn dieser entweicht, beginnt gekochtes Leinöl in Firniss überzugehen. Unter den ersten Producten, welche beim Kochen ausgetrieben werden, findet man unverzüglich Producte von Elain, Myristin, Palmitin.

Wird Leinöl soweit erhitzt, dass Vogelleim daraus entstanden ist und dann mit Salpetersäure haltigem Wasser gekocht, so wird es stets fester. Die Trennung des Anhydrids der Leinölsäure und des Glycerin-Aethers $C_6 H_5 O_3$ wird durch die Salpetersäure befördert, so dass der Acroleingeruch beobachtet wird.

Zum Schlusse ist nach Jonas [1]) die Masse caoutchoucartig geworden und klebt nicht mehr an den Fingern.

Schmelzbar ist dieser Stoff nun nicht mehr, aber auflöslich in Schwefelkohlenstoff zu einer Emulsion (Jonas). [2])

1) Erdmanns Journal Bd. 37 S. 381.

2) Salpetrige Säure verändert Elain in Elaidin und Elainsäure in Elaidinsäure. Ricinusöl wird dadurch in einen festen Fettstoff verändert, welchen man in England Palmin nennt.

Fritz-Sollier meldet, dass der Stoff aus Leinöl durch Salpetersäure erhalten zur Ersetzung von Caoutchouc angewendet wird.

Ob eine gewisse Verwandtschaft zwischen dem genannten elastischen Stoffe von Jonas und dem folgenden herrscht, weiss ich nicht, muss ihn aber doch hier

Kocht man diesen Stoff mit einer concentrirten Kalilauge, so verbindet er sich damit, wird aber nicht darin aufgelöst, wohl wenn Wasser hinzugesetzt wird und Säuren schlagen ihn wieder nieder. Er wird auch in einer alkoholischen Kalilösung aufgelöst und durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen. In Alkohol haltigem Aether schwillt er auf und löst sich in mehr Aether auf und wird durch Alkohol daraus wieder niedergeschlagen. In Steinöl schwillt er auf, wird aber nicht aufgelöst, wohl aber in vielem Terpentinöl (Jonas). Von diesem Stoffe erhält man nach Jonas von Leinöl und Nussöl 8—10mal mehr als von Mohnöl, was ich aber in keinem Theile für Nussöl bestätigt gefunden habe.

---

zur Sprache bringen. Nickles und Rochleder (Comptes Rendus Tom. 47 S. 972) haben Chlorschwefel auf Oele einwirken lassen und dabei einen elastischen festen Stoff erhalten, welcher von Gaumond angewandt wurde, um Buchdruckrollen daraus anzufertigen. Ebenso hat Roussin (Comptes-Rendus Tom. 47 p. 877 und Erdmanns Journal Bd. 76 S. 475) diese Producte studirt und Perra (Comptes-Rendus Tom. 47 p. 878 und Erdmanns Journal Bd. 77 S. 477) hat sie auf eine andere Weise aus Leinöl bereitet.

Nach Roussin werden fette Oele mit 1/30 gelben Chlorschwefel einige Augenblicke erwärmt bis 50—60°, es entweicht dabei ein wenig Salzsäure und das Ganze wird wie Caoutchouc, ist durchsichtig, wird in Wasser aber undurchsichtig und nach einigen Tagen mehr oder weniger vertheilbar.

1 Th. Chlorschwefel mit 9 Th. Oel bis 60° erwärmt erleiden eine heftige Reaction und wird eine elastische schwammartige Masse gebildet.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene elastische Masse wird nicht von kochenden Auflösungen der Alkalien (?), Säuren, Wasser, Aether, Alkohol, Schwefel-Kohlenstoff, fetten Oelen angegriffen. Ueber 150° erhitzt, stösst sie saure Dämpfe aus und schmilzt dabei zu einer braunen Flüssigkeit.

Der in diesen Stoffen enthaltene Schwefel und das Chlor sind durch langes Kochen mit Alkalien, Säuren und Wasser nicht ganz daraus zu entfernen.

Perra hat Leinöl auf andere Weise mit Chlorschwefel behandelt. Er verdünnt Leinöl in Schwefelkohlenstoff und setzt ¼ des Gewichts vom Leinöl Chlorschwefel zu. Dies Gemenge bleibt einige Tage flüssig, giebt aber auf Glas oder Holz gebracht sogleich einen Firniss.

Von diesen Gegenständen habe ich nichts untersucht.

In den Berichten wird von Oelen und Leinöl durcheinander gesprochen. Von trocknenden Oelen findet man die Entstehung des elastischen Stoffes durch Chlorschwefel vielleicht in folgendem erklärt. Von Linolein wird $C_6 H_5 O_3$ abgeschieden und zerlegt; $C_{32} H_{27} O_3$, welches zurückbleibt, ist elastisch wie geschmolzener Caoutchouc. Was also aus $C_6H_5O_3$ wird, ist mir unbekannt; sicher hier nicht $C_{12} H_{11} Cl_3 O_{10}$, von Pelouze aus Glycerin durch Chlor erhalten. Vielleicht Epi-chlor-hydrin $C_6H_5ClO_2$ oder analoge von Berthelot und Luca.

Eigene Untersuchung.

0,5 Liter Leinöl wurde in einer Retorte mit Vorlage in einem Sandbade durch eine Gasflamme bis ungefähr zur Kochhitze erwärmt. Die Retorte und Kolben waren mit Luft gefüllt, Erneuerung der Luft fand aber nicht statt.

In den ersten 6 Stunden destillirte eine gemischte Substanz über, welche ein wenig gefärbt, das erste tropfbar flüssig war mit einem Geruche nach Acrolein, darauf kam eine weisse butterartige Masse, zusammen $^1/_{20}$ des Oels.

In den zweiten 6 Stunden war das besonders abgesonderte Destillat nur eine weisse butterartige Substanz mit schwachem Geruch nach Acrolein, ungefähr $^1/_{20}$ des ursprünglichen Oels. Der Inhalt der Retorte war hierbei zäh geworden.

In den dritten 6 Stunden destillirte derselbe weisse butterartige Stoff ab, aber in abnehmender Menge, bei derselben Wärme und war diese zum Schlusse, nachdem die Destillation 36 Stunden gedauert hatte, so unbedeutend, dass die Arbeit unterbrochen wurde. Das Destilliren bei niedriger Temperatur unter der Kochhitze des Oels, so dass man 36 Stunden nacheinander langsam erhitzt, um die Destillation von 500 Grammen zu vollenden, ist durchaus nöthig, um ein gutes Resultat zu erhalten. Die Kohlenwasserstoffe werden dadurch bis zu einem Minimum reducirt; man erhält die fetten Säuren von zwei der Glyceriden in ansehnlicher Menge und von Kohle sieht man keine Spur. Was flüchtig ist, ist kaum gefärbt. Wenn man diese Methode nicht befolgt, so ist kein Resultat zu erhalten, welches Kenntniss von den hierbei gebildeten nicht flüchtigen Substanzen geben könnte.

Nicht flüchtige Stoffe der trocknen Destillation.

Zuerst wollen wir den in der Retorte gebliebenen Rückstand betrachten, das eigenthümliche Product des Leinöls und wahrscheinlich wohl das aller austrocknenden Oele, weil es der grösste Theil ist und also zur nähern Kenntniss der Leinölsäure Anleitung giebt. Der flüchtige Antheil ist ausser Acrolein ein Gemenge von Zerlegungs-Producten des Palmitins, Myristins und Elains, wie wir sehen werden.

Der nicht flüchtige Theil, welcher nach der lange andauernden langsamen Erhitzung erhalten wurde, ist beinahe frei von Fetten. Er wurde mit Aether ausgezogen, um noch das anhaftende Fett zu entfernen. Der Aether löste etwas auf. Der in Aether unlös-

liche Theil, war, in Masse gesehen, dunkel von Farbe, in dünnen Lagen aber nur strohgelb, sehr elastisch und dem Caoutchouc sehr ähnlich, welches geschmolzen war, so dass es Jeder dafür halten musste. Es ist der künstliche Vogelleim.

Die Zusammensetzung desselben ist, wie er nach Behandlung mit Aether erhalten war, bei 100° getrocknet, folgende:

				Berechnet
C	79,1	79,2	32	79,0
H	11,2	11,2	27	11,1
O	9,7	9,6	3	9,9.

Die noch länger in der Retorte erhitzte Masse, welche mehr gefärbt war, gab:

C	79,9	79,4
H	11,4	11,1
O	8,7	9,5.

Ein Theil aus der Retorte, welcher sehr dunkel von Farbe war, gab:

C	80,5
H	11,2

und näherte sich also noch dem vorigen.

Hier sehen wir die bemerkenswerthe Thatsache, dass wir in der caoutchoucartigen Masse, welche im Gewichte des gebrauchten Leinöls, der trockenen Destillation unterworfen, und die Oberhand hat, das Anhydrid der Leinölsäure $C_{32} H_{28} O_4$ — HO haben.

Aber diese Masse ist noch von grösserem Belange, wenn wir uns erinnern, dass nach Faraday und Payen[1]) Caoutchouc $C_8 H_7$ ist und dies 4 mal genommen $C_{32} H_{28}$, so dass das Anhydrid der Leinölsäure und wahrscheinlich von allen andern trocknenden Oelen als ein Oxydationsproduct von Caoutchouk angesehen werden kann.

Caoutchouc wird bei 120° weich, bei 155° klebrig und schmilzt bei 200°[2]). Wenn es einmal geschmolzen war, nimmt es seine vorigen Eigenschaften nicht wieder an. Man hält dies für eine isomere Modifizirung. Die Frage ist aber ob keine Oxydation vorgefallen ist.

Nach diesen Eigenthümlichkeiten muss der Caoutchouc aus der Reihe der Harze entfernt, worin er durchgehends aufgenommen ist und den austrocknenden Oelen zugezählt werden. Aber auch

---

1) Pelouze und Fremy, Traité de Chim. Tom 5. p. 315. 1856.
2) Ebendaselbst 316.

die austrocknenden Oele müssen von den nicht trocknenden entfernt werden, sie sind beide wohl fette Oele, aber stehen chemisch weit auseinander. Man könnte eine Klasse von Harz-Fetten annehmen und dazu die trocknenden Oele, Caoutchouc, Gutta-Percha, Kork und andere bringen.[1])

Durch salpetrige Salpetersäure wird diese caoutchoucartige Substanz von Leinöl in gewöhnlicher Temperatur in ein rothbraunes Harz verändert.

Ammoniak greift es gar nicht an und bleibt darin ganz unauflöslich, wird in Kalilösung in der Wärme zertheilt und auf Zusatz von mehr Wasser ganz aufgelöst und zwar zu einer hellen farbelosen Solution. Salzsäure bringt darin einen Niederschlag hervor, welcher nach vielen Stunden Ruhe an der Oberfläche als eine klebrige Schicht erscheint, welche bald zu einer elastischen Haut einschrumpft.

Hatten wir hierbei das Anhydrid der Leinölsäure $C_{32} H_{27} O_3$ durch KO in K_a O, C_{32} H_{27} O_3 verändert und durch Zusatz von Salzsäure wieder C_{32} H_{28} O_4 erhalten?

Um dies näher zu untersuchen, wurde die elastische Haut von der Oberfläche der Flüssigkeit abgenommen, mit Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet, mit Aether behandelt und die ätherische Flüssigkeit filtrirt. Es blieben nur geringe Spuren einer unauflöslichen Substanz zurück.

Die ätherische Solution verdampft, liess eine harzartige Materie zurück, welche sehr gefärbt war und wieder in Aether aufgelöst und durch thierische Kohle filtrirt, viel von der Farbe verlor. Nach Verdampfung des Aethers wurde sie in kochendem absoluten Alkohol gelöst, worin sie schwierig löslich ist und woraus

---

1) Wenn ich hier die Leinölsäure als ein Oxyd von Caoutchouc betrachte, und das Anhydrid von Leinölsäure als C_{32} H_{28} — 1 O_3 einführe fragt es sich, ob Caoutchouc in der That $C_8 H_7$, oder $C_{32} H_{28}$ ist. Man weiss, dass Caoutchouc, wie es im Handel vorkommt, auser andern Einmischungen, zwei Stoffe enthält, eine in Aether auflösliche und einen darin unlöslichen. In Aether sollen 66 pCt. aufgelöst werden, in Terpentinöl 49 pCt. (Pelouze und Fremy, Chimié generale Tom 5. p. 316. 1856). Vielleicht haben die unauflölichen Stoffe eine andere Zusammensetzung als die auflöslichen. Guttapercha hält man für C_{20} H_{16}, wenn es rein ist. Durch die Luft wird es in C_{20} H_{16} 0 und C_{20} H_{16} O_2 verändert, wovon bei der Wärme HO ausgetrieben wird. Auch werden dabei Harze gebildet, welche C_{20} H_{17} O_2 und C_{20} H_{18} O_3 zu sein scheinen. (Chemische Verh. und Untersch. Th. 2. p. 291).

sie nach Abkühlung grösstentheils als ein gefärbtes Harz wieder niedergeschlagen wurde.

In den äussern Eigenschaften unterschied sich diese Substanz von der ursprünglichen sehr wenig, sie war sehr klebrig, auch nachdem sie viele Monate der Luft ausgesetzt war und wie ich glaube, nicht höher oxydirt worden.

Nach der folgenden Analyse sieht man, dass $C_{32} H_{27} O_3$ durch Behandlung eines Alkali in eine Säure verändert ist, deren Molecüle das doppelte zu wiegen scheint, nämlich HO, $C_{64} H_{53} O_5$.

In eine warme alkoholische Auflösung dieser Subtanz wurde eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Blei getröpfelt. Es entstand ein körniger, ein wenig gefärbter Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

			Berechnet
C	65,0	64	65,3
H	8,8	53	9,0
O	7,5	5	6,8
Pb O	18,7	1	18,9.

Von einer andern mehr gefärbten Bleiverbindung und einer andern Bereitungsweise wurde in zwei Versuchen 19,7 und 19,9 pCt. Pb O erhalten, welches dem vorigen nahe kommt. Die Substanz dieser Bleiverbindung war in alkoholischer Auflösung nicht durch thierische Kohle entfärbt worden. Bouis[1]) hat durch Erhitzen von Ricinusöl eine Substanz erhalten, welche beim Erhitzen in der Retorte zurückblieb. Sie war schwammartig, elastisch, ohne Geruch und Geschmack, gelblich und an den Fingern klebend; in der Luft wurde sie nicht verändert, war nicht auflöslich in Alkohol und Aether und wurde pulverförmig, wenn sie mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde.

Er fand für diese Substanz bei nur einer Analyse:

C	73,2
H	10,9
O	15,9.

Und vom Barytsalz dieser Substanz 21 pCt. Ba O. Also berechnet er für dieselbe $C_{36} H_{32} O_6$ das ist H_2 weniger als in der Ricinusölsäure $C_{36} H_{34} O_6$.

Dies ist höchst unwahrscheinlich. Ricinus-Elain 2 ($C_{36} H_{33} O_5$) $C_6 H_5 O_3$ (?) soll bei trockener Destillation $C_6 H_5 O_3$ verlieren O aufnehmen und H verlieren.

1) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie. Tom 44. p. 80.

Auch bei der Destillation des Ricinelaidin[1]) hatte Bouis in der Retorte eine elastische schwammartige Substanz erhalten, welche mit der übereinstimmte, die er bei Destillation des Ricinusöls erhielt.

Wenn Ricinusöl trocknend ist, weil es mit Leinöl übereinstimmt, so muss auch zwischen dem Anhydrit von Leinölsäure und der elastischen Substanz von Ricinusöl Uebereinstimmung herrschen. O_{32} H_{29} O_5 d. i. C_{32} H_{27} O_3 + 2 HO giebt $C_{73,6}$ — $H_{11,1}$ — $O_{15,3}$ welches sich wenig von der Substanz von Bouis unterscheidet wenn sie rein war.

Aber der Baryt in der Barytverbindung wird dann 23,4 Ba O, C_{32} H_{28} O_4.

Ist das Anhydrid von Rincinusölsäure C_{32} H_{29} O_5 oder das doppelte, so muss Leinölsäure von Ricinusölsäure

$$HO, C_{32} H_{27} O_3 \quad HO, C_{36} H_{33} O_5$$

um C_4 H_4, H_2 O_2 differiren.

Bringt man das Anhydrid von Leinölsäure in eine geschlossene Flasche in rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und lässt man es da einen Monat an der Oberfläche verweilen, so wird es in eine rothe aufgeblasene Masse verwandelt, die in der Säure weich ist, aber mit Wasser abgerieben in ein orangenfarbiges Pulver zerfällt.

Es ist in Wasser unauflöslich, in kochendem Alkohol mit rother Farbe auflöslich und wurde beim Abkühlen daraus theils wieder als ein orangenfarbiges Pulver niedergeschlagen. Es ist in Aether und Chloroform auflöslich, nicht in Schwefelkohlenstoff. Kali, Natron, Ammoniak bilden rothe auflösliche Salze damit; die Salze von Kalk, Baryt, Blei, Kupfer sind unauflöslich. Starke Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf und Wasser schlägt es daraus wieder nieder.

Die Säure schmilzt unter 100°, ohne dabei verändert zu werden. Sie verbrennt als ein Harz und entbehrt also NO_4.

Getrockhet in der Luft hat dies gelbe Object folgende Zusammensetzung:

				Berechnet
C	62,6	62,7	32	63,0
H	8,6		25	8,2
O	28,6		11	28,8.

1) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie. Tom 44. p. 87.

Bei 100° in einem Wasserbade geschmolzen, gab es bei der Analyse:

		Berechnet
C 65,0	32	64,9
H 8,0	24	8,1
O 27,0	10	27,0.

Ich habe hiervon folgende Salze untersucht, welche dargestellt waren, indem man in die alkoholischen Auflösungen Acetate von Kupfer, Baryt und Blei brachte. Diese Salze mit Wasser gewaschen, wurden alle bei 100° getrocknet.

Barytsalz	HO, Ba O, 2 (C_{32} H_{23} O_9)
Ba O 11,4	11,6
Kupfersalz	Cu O, C_{32} H_{23} O_9
Cu O 11,7	12,1
Bleisalz	Pb O, C_{32} H_{23} O_9
Pb O 27,3	27,9.

In den beiden letzten hatten wir also neutrale Salze.

Durch rothe rauchende Salpetersäure sind in der gewöhnlichen Temperatur also aus C_{32} H_{27} O_9 H_3 verflüchtigt und sind O_7 zugetreten, wodurch HO, C_{32} H_{23} O_9 gebildet wird.

Das Hydrat von Leinölsäure HO, C_{32} H_{27} O_3 giebt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt nicht so viel Wasserstoff ab; rothe rauchende Salpetersäure verträgt es nicht, ohne ganz zerlegt zu werden.[1])

Man sieht, dass die orangenfarbene, aus dem Anhydrid von Leinölsäure erhaltene Säure H_2 weniger hat, als Linoxysäure.

Flüchtige Producte der trocknen Destillation.

Ich behandle nun einige der flüchtigen Producte, welche bei vorher genanntem langsamen Erhitzen von Leinöl erhalten wurden, erwähne aber nur die wichtigsten.

---

[1]) Wenn man zu Leinöl, um die Wirkung zu mässigen, kleine Theile rothe kochende Salpetersäure hinzufügt, jedesmal einige Tropfen, so sieht man dasselbe schnell dickflüssig werden und eine grüne Farbe annehmen. Das Oel wird dabei oxydirt. Wenn man die Säure vermehrt so erhält man endlich ein rothgelbes Harz. Wenn man ein wenig zu viel Säure zusetzt, so wird unmittelbar unter heftiger Zerlegung eine kohlenartige Masse gebildet. Hierbei wird eine sehr grosse Menge Acrolein entwickelt. Das Anhydrid von Leinölsäure oxydirt sich also noch vor dem Glycerinäther, eine Eigenschaft, die beim Trocknen des Leinöls an der Luft ihre Anwendung findet.

Während der Destillation wird von Anfang eine ansehnliche Menge Acrolein entwickelt. Ich liess dasselbe frei in die Luft entweichen, ein Reagens war darauf unnöthig und eine Analyse um so unwichtiger.

Was an flüchtigen Producten gesammelt war, wurde aus einer Retorte in einem Wasserbade befindlich, destillirt. Es ging eine ganz farblose Flüssigkeit über, welche theils in einer Kalilösung auflöslich, theils nicht darin auflöslich war. Die dabei gebildeten Kohlenwasserstoffe habe ich ebenso wenig untersucht, als die flüchtigen Fettsäuren, welche durch verdünnte Schwefelsäure aus der Kalilauge getrennt werden konnten. Von keiner von beiden wurde indessen aus der von mir gebrauchten Menge Leinöl viel erhalten. Die flüchtigen Fettsäuren (Capron- und Caprylsäure?) werden von der zerlegten Elainsäure abstammen.

Was unter 100° nicht flüchtig war, bestand aus einigen Säuren; selbst der Theil, der in gewöhnlicher Temperatur flüssig war, wurde beim Erwärmen in einer Auflösung von kohlensaurem Natron unter Entwicklung von CO_2, zu einer wasserhellen Auflösung aufgelöst, ein Resultat, welches man nicht erhält, wenn man das Leinöl nicht bei einer sehr niedrigen Temperatur destillirt.

Das Ganze der unter 100° nicht flüchtigen Fette wurde mit warmem Wasser so lange ausgezogen, bis sich darin nichts mehr auflöste. Aus diesem Wasser setzte sich ein krystallinischer Bodensatz ab, welcher aus warmem Wasser weiter krystallisirt wurde. Es war A c i d u m s e b a c i c u m, brandige Fettsäure.

Bei der Analyse gab sie nach dem Trocknen:

		Berechnet
C 59,6	20	59,4
H 9,0	18	8,9
O 31,4	8	31,7.

Durch Sättigung mit kohlensaurem Natron und nach dem Trocknen bei 100° wurde ein Salz erhalten, welches bei 132° nichts verlor. Es gab bei der Analyse in 100 Theilen:

		Berechnet
2 Na O	25,1	25,2.

Die freie Säure schmilzt bei 125°. Von Acidum sebacicum wurde 127 à 130° angegeben. Es kann also noch eine Spur einer anderen Fettsäure anhängen.

Im Auftreten dieser brandigen Fettsäure bei der trockenen Destillation von Leinöl ist ein entscheidendes Zeichen, dass nächst

Linolein darin auch Elain vorkommt. In Menge war diese Acidum sebacicum den andern Producten der trockenen Destillation untergeordnet und mit der Menge in dem Leinöl anwesenden Elain in Einklang. Die Sebacylsäure gehört zu den ersten Producten, welche bei der trockenen Destillation erhalten werden.

Die wässerige Auflösung, welche durch Extraction mit warmem Wasser von den festen Fetten (durch Destillation des Leinöls) erhalten und woraus sich Acidum sebacicum abgesetzt hatte, reagirte sauer. Sie wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdampft. Die Solution gab mit Salzsäure kein Präcipitat einer Fettsäure; mit essigsaurem Blei kein Präcipitat; mit salpetersaurem Silber einen reichlichen weissen flockigen Niederschlag, welcher durch Erwärmung bis 100° schwarz wurde (acrylsaures Silberoxyd).

Das Acrolein, welches zurückgeblieben, war bereits in Acrylsäure verändert, die wässerige Flüssigkeit hatte kaum mehr den Geruch nach Acrolein.

Von Acrolein war indessen bei der trockenen Destillation viel verflüchtigt. Eine nähere Untersuchung dieses acrylsauren Natronsalzes wurde für unnöthig gehalten.

In der Natronverbinduug, worin eine kleine Menge acrylsaures Natron war, konnte Caprinsäure und Caprylsäure sein, als Zerlegungsproducte des im Leinöl anwesenden Elains.[1]) Ich habe nicht danach gesucht.

Die fetten Säuren, welche nun von Acidum sebacicum und Acrolein (Acrylsäure) durch Wasser befreit waren, sind nun auf die gewöhnliche Weise fractionär aus einer alkoholischen Auflösung durch essigsauren Baryt niedergeschlagen, wozu Ammoniak gesetzt war, die Niederschläge mit Salzsäure zerlegt und die fetten Säuren aus Alkohol krystallisirt, nämlich die, welche fest waren. Ein Theil, der letzte, blieb in gewöhnlicher Temperatur flüssig. Hierbei wurde gefunden:

Aus dem ersten Niederschlage mit essigsaurem Baryt eine Fettsäure, welche bei 62° schmolz. Es war **Palmitinsäure.** Das Natronsalz hatte folgende Zusammensetzung:

	$NaO, C_{32}H_{31}O_3$ erfordert
NaO 11,4	11,2.

Von der Palmitinsäure ist noch folgendes Salz bereitet.

---

[1]) Gottlieb, Annalen Bd. 57. S. 64.

Eine alkoholische Auflösung der Säure wird durch neutrales ıigsaures Blei niedergeschlagen. Das Salz bei 100° getrocknet gab:

Pb O, C_{32} H_{31} O_3 erfordert

Pb O 30,5 31,0.

Aus folgenden Barytsalzen wurden Gemenge von niedriger hmelztemperatur als 62° erhalten, welche so lange behandelt rden, bis aus der abgekühlten hellen alkoholischen Solution ein rstallinisches Fett sich absetzte, welches nach zweimaligem Umrstallisiren bei 53° schmolz.

Diese Fettsäure in ein Natronsalz verändert und mit absoem Alkohol ausgezogen, verdampft und getrocknet, gab bei 100° 100 Theilen:

Ca O, C_{28} H_{27} O_3 erfordert

Na O 12,1 12,4.

Myristinsäure schmilzt bei 53°,8. Wir hatten hier also ristinsäure. Die Fettsäure kam in allen Eigenschaften mit ristinsäure überein.

Ein Bleisalz aus einer alkoholischen Auflösung eines andern tronsalzes durch essigsaures Blei präcipitirt, gab, nachdem es 100° getrocknet war, in 100 Theilen:

Pb O, C_{28} H_{27} O_3 erfordert

Pb O 33,4 33,6.

Elementar-Analysen dieser beiden fetten Säuren werden hier ıl unnöthig sein.

Wir haben also in den Producten der gelinden trockenen stillation von Leinöl erhalten:

Acrolein, theilweise zu Acrylsäure oxydirt.
Acidum sebacicum.
" palmiticum.
" myristicum.

Nach dem, was übrigens anwesend sein könnte, habe ich ht gesucht, da es mich nicht zur näheren Kenntniss der Linoısäure führen konnte, und hier alle die Zerlegungsproducte von in u. s. w. vorkommen müssen, welche schon mehrfach studirt l. In der Retorte war als Hauptmasse des Ganzen das Anhyl von Leinölsäure zurückgeblieben.

Wir haben also erhalten die Zerlegungsproducte der Glycez von Leinölsäure, von Oelsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure. miton habe ich nicht gefunden, sicher wegen der niedrigen Tematur, wobei destillirt wurde.

Ganz etwas anderes sah ich, als ich Leinöl in einer Retorte dem kräftigen Kochen aussetzte. Es entwickelte sich dabei eine kleine Menge brennbarer Gase, die Masse destillirte aber unter fortdauerndem Kochen wasserhell über unter Verbreitung eines starken Acroleingeruchs. Keine Spur eines festen Objectes wurde so abgesetzt, nur ein tropfbar flüssiges Gemenge erhielt man, welches beinahe vollständig farblos war, nach einiger Zeit aber sich färbte und dann Krystalle absetzte.

Von 24,09 Gramm. Leinöl, frisch geschlagen, wurde in der Retorte nur 0,92 zurückgehalten, welches 3,8 pCt. ist und welches durch stärkeres Erhitzen noch gefallen sein wird.

Um nun nicht wieder an die breite Geschichte dieser Zerlegungsproducte zu kommen, welche von keinem Nutzen für die Kenntniss des Leinöls sein kann, habe ich in einer Retorte einen Theil von dem Anhydrid der Leinölsäure bei hoher Temperatur erhitzt und dabei eine ansehnliche Menge einer wasserhellen Flüssigkeit abdestilliren sehen, während zugleich Spuren von Kohle in der Retorte zurückblieben. Das farblose Destillat wurde, wie das vorige, mit der Zeit dunkler von Farbe.

Also wird, wenn man Leinöl gleich stark erhitzt, erzeugt, was oben angeführt wurde, obendrein aber $C_{32}H_{27}O_3$ in tropfbar flüssige Kohlenwasserstoffe und andere Producte zerlegt, deren Untersuchung für unsere Aufgabe jetzt nicht berücksichtigt werden kann.

Es ist mir nicht geglückt, durch gelinde Erhitzung von kleinen Quantitäten Leinöl zu finden, wieviel Anhydrid von Lein-Oelsäure übrig bleibt. Die Temperatur, wobei das Anhydrid selbst zerlegt wird, nähert sich sehr derjenigen, wobei Acrolein ausgetrieben wird und Palmitinsäure, Myristinsäure, brenzliche Fettsäure u. s. w. gebildet werden. Von der Bestimmung habe ich also absehen müssen, man erhielt nie constantes Gewicht.

Producte der trocknen Destillation von Mohnöl und Nussöl.

Mohnöl, frisch bereitet, giebt, in einer Retorte über einer Gasflamme erhitzt, ohne zu kochen, eine farblose, consistente, ölartige Substanz, welche beim Abkühlen theilweise fest wird, schwach sauer reagirt, aber an kochendes Wasser keine Spur Acidum sebacicum abgiebt. Die Substanz beträgt ungefähr den zehnten Theil des Gewichts an angewendetem Oele. Das Wasser reagirt nicht im mindesten sauer und keine Spur von Acroleingeruch wird durch das erste Destillat verbreitet.

Wird, nachdem nichts mehr abdestillirt, eine andere Vorlage angelegt und nur mehr Wärme angewendet, so geräth Mohnöl ins Kochen, giebt viel Acrolein und ein ölartiges Destillat, welches an Wasser eine stark sauer reagirende Flüssigkeit abgiebt, worin acidum sebacicum und Acrylsäure vorhanden sind (da die Luft nicht ausgeschlossen war aus Acrolein entstanden).

Wird die Destillation beendigt, wenn die Hälfte des Mohnöls übrig ist, so ist der Inhalt der Retorte nach dem Abkühlen zähe und dick, wenig gefärbt, und das Object hat viele Eigenschaften des Anhydrids von Leinölsäure, ist aber in der Wärme leichter schmelzbar.

Nussöl in einer Retorte erhitzt, giebt Acrolein und beim Abkühlen theilweise festwerdende Fette, welche, mit Wasser ausgekocht, dem Wasser viel Acrylsäure abgeben, welches mit acidum sebacicum vermischt ist. Nach dem Verdampfen dieses Wassers auf einem Wasserbade zum Trocknen und Behandlung des Rückstandes mit warmem Wasser krystallisirt hier, wie beim Mohnöl, die Sebacylsäure beim Abkühlen heraus. Was in der Retorte zurückbleibt, nachdem das Oel halb überdestillirt ist, ist sehr dickflüssig, und nach fernerer Erhitzung wird auch hier das Anhydrid der Leinölsäure erhalten. Von letzterer wird aber wieder weniger erhalten, als von Leinöl.

Diese Producte habe ich nicht weiter studirt. Es war mir hinreichend, zu suchen, ob die Destillation die Hauptbestandtheile gab, nämlich das genannte Anhydrid, und überdies, ob acidum sebacicum mit zum Vorschein kam, und ferner, ob im Allgemeinen eine Analogie stattfindet zwischen diesem und den aus Leinöl erhaltenen Substanzen.

Ich komme deshalb auch zu dem Beschlusse, dass in den 3 Sorten von austrocknenden Oelen keine wesentliche, sondern nur eine accidentielle Verschiedenheit in der Menge der zusammengesetzten Stoffe vorhanden, ausser dass in Mohnöl Myristinsäure und Laurinsäure vorkommen.

Die grössere Menge der Glyceride dieser Fettsäuren in Mohnöl und Nussöl ist Ursache, dass bei der trocknen Destillation der Inhalt der Retorte weit länger weich bleibt, als bei Leinöl.

Einwirkung der Luft auf Leinöl in diffusem Lichte bei gewöhnlicher Temperatur.

Die nicht trocknenden Fette werden an der Luft träge ranzig, wenn sie rein sind, im allgemeinen reines Stearin, Palmitin und

Elain. Das Ranzigwerden wird erzeugt durch einen in Bewegung befindlichen Stoff, wozu man Spuren von Eiweissstoff bringt, welcher mit den gewöhnlichen Fetten vermischt wird. Das Ranzigwerden selbst ist Oxydation. Ein Theil der Glyceride wird zerlegt und giebt Oxydationsproducte; was von dem Glycerin-Aether wird, ist unbekannt; die Fettsäure selbst, z. B. die Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ kann höher oxydirt werden und schliesslich flüchtige Fettsäuren geben: Buttersäure u. s. w. zu CO_2 und Wasser. Durch Wasser oder ein wenig Kali und Wasser kann man solches ranziges Fett wieder reinigen.

Die austrocknenden Oele können gleichfalls ranzig werden. Sie enthalten alle mehr oder weniger Glyceride von $C_n H_n O_4$ und $C_n H_n - 2 O_4$; dies ist der Theil, welcher ranzig wird. Das Glycerid von $C_{32}H_{28}O_4$ wird bei der Oxydation nicht in freie Säure verändert.

Der Einfluss des Sauerstoffs auf die austrocknenden Oele ist für einen Theil derselbe wie auf die nicht trocknenden, für einen andern Theil ganz davon verschieden.[1] Die nicht trocknenden sind vorzüglich Glyceride von $C_n H_n - 2 O_4$ und von Fettsäuren $C_n H_n O_4$. Die trocknenden enthalten auch diese mehr oder weniger, aber auch Glyceride von der Fettsäure $C_{32}H_{28}O_4$. Wegen der erstern werden die austrocknenden Oele auch ranzig, wegen der zweiten sind sie austrocknend. Je mehr von der letztern darin vorkommt, desto austrocknender sind sie.

De Saussure hat sich mit der Untersuchung des von Oelen absorbirten Sauerstoffs beschäftigt.[2] Die Versuche stellte er in mit Quecksilber gefüllten Röhren an, worauf sich Oel befand. Diesem muss es zugeschrieben werden, dass seine Resultate den meinigen widerstreiten.

Nussöl hatte auf diese Weise bei ihm in 8 Monaten nur das dreifache seines Volumens an Sauerstoff aufgenommen und erst nach den 8 Monaten wurde die Absorption schneller, so dass in

---

[1]) van Kerckhoff (Chem. Unters. Th. 2 S. 371) hat ein Mittel in dem Chamaeleon angegeben, um Oele zu unterscheiden. 15 CC einer Chamaeleonlösung bedürfen 3,21 CC Rapsöl und nur 1 CC. Leinöl. Dies giebt einen sehr grossen Unterschied von den in den beiden Oelen vorhandenen Fetten zu erkennen, welche für Oxydation fähig sind. Mit andern Worten: trocknende Oele nehmen viel schneller Sauerstoff auf, als nicht trocknende.

[2]) Ann. d. Chimie et de Phys. Tom. 49 p. 225. 1832 und Berzelius Lehrbuch Bd. 6 S. 479. 1837.

10 Tagen 60mal seines Volumens an Sauerstoff absorbirt war. Die Absorption nahm dann wieder ab, so, dass in den 3 folgenden Monaten das Oel, Alles zusammengenommen, 145mal seines Volumens Sauerstoff aufgenommen hatte. Dabei waren 21,9 Volumen CO_2 durch dieselbe Quantität Nussöl gebildet. Dann sah er auch in den letztern Perioden der Oxydation Wasserstoff (?) frei werden.

Dies Beispiel von de Saussure, welcher auch nicht trocknende Oele untersuchte, kann uns keine Aufschlüsse über die Vorgänge geben, die hier stattfinden.

Eine reiche, aber traurige Erfahrung haben wir über die Absorption des Sauerstoffs gesammelt, nämlich der Brand von Fabriken, wo Oele zur Bereitung wollener Stoffe gebraucht werden.[1] Millon und Reiset[2]) haben später bewiesen, dass fette Stoffe, aber auch andere Substanzen (Butter, Olivenöl, Zucker u. s. w.) in Platinaschwamm und in Bimstein bei einer nicht hohen Temperatur (90° für Olivenöl in Platinaschwamm) in einem Strome von Luft zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Von A. Vogel ist die Menge Sauerstoff bestimmt, welche durch Olivenöl aus der Luft aufgenommen wurde.[3] Er lässt das Oel in Baumwolle ziehen und hängt diese auf. — 0,855 bei 100° getrocknete Baumwolle mit 1,355 Oel durchdrungen, nahm vom 9—21. Januar keinen Sauerstoff auf. Am 23. Februar waren 0,041 und am 12. April 0,022 Sauerstoff aufgenommen, wie Vogel sagt. Von Verlust spricht er nicht. In 3 Monaten also 4,7 pCt. Vermehrung im Gewichte.

Baumwolle bei 100° getrocknet kann man dazu nicht gebrauchen; denn wenn bei der Oxydation des Oels Wasser gebildet wird, kann dies in der getrockneten Baumwolle zurückgehalten werden, und die Gewichtsdifferenz wird dadurch gestört.

Triolein nimmt nach Berthelot im Dunkeln an der Luft in $2^1/_2$ Monat 6 pCt. Sauerstoff auf. Am Lichte in Berührung mit Bleioxyd 8 pCt.[4]

Um den Einfluss der Luft auf die Oxydation trocknender

---

1) Ursachen der Selbstentzündung. Kön. Acad. d. Wissensch. 1854 p. 19.

2) Ann. de Chim. et Phys. 3. Ser. Tom. 8 p. 280.

3) Polyt. Centr.-Bl. 1860 S. 1007.

4) Gmelin's Handbuch von Kraut Bd. 7 S. 1509. Ich finde dies weder in Berthelot's Verh. in den Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie Tom. 41 p. 251 noch in seiner Chim. Organ. Tom. 2 p. 81 wieder, und da ich keine Schrift kenne, wo Berthelot darüber spricht, weiss ich nicht, ob er dabei flüchtige Producte sich bilden sah, was doch sicher der Fall sein muss.

Oele kennen zu lernen, müssen wir fragen: welches ist der Einfluss auf jeden einzelnen Bestandtheil derselben?

Auf Linolein ist er nicht bekannt und wir müssen ihn aus dem der trocknenden Oele kennen lernen, welches Gemenge sind. Reines Linolein ist noch nicht dargestellt.

Auf reines Palmitin und Myristin hat sie wenig Einfluss, da man sie lange unverändert bewahren kann. Sind dieselben aber mit andern Stoffen vermischt, so werden sie sauer, d. h. ihr Glycerin-Aether wird oxydirt und es werden dann fette Säuren frei. Mehr wissen wir nicht davon.

Von Elainsäure ist es bekannt, dass auch diese an der Luft verändert wird. [1])

Nach Gottlieb wird Oelsäure $C_{36} H_{34} O_4$ an der Luft in $C_{36}H_{33}O_5$ verwandelt, daher Substitution von H durch O.

Dies geschieht in der gewöhnlichen Temperatur. Bei 100° fand er in 5 Stunden die Oelsäure in $C_{34}H_{33}O_5$ verändert, so dass dann auch der Kohlenstoff an der Veränderung Theil nimmt und CO_2 gebildet werden muss.

Mehr wissen wir nicht darüber; das Braun- und Ranzigwerden der Oelsäure ist nicht erklärt.

Bromeis sah, dass 1 Maass Oelsäure in 14 Tagen bei 15° zwanzigmal ihr Volumen Sauerstoff aufnahm, ohne Kohlensäure zu bilden. Von andern gebildeten Stoffen spricht Bromeis nicht und Absorption von Sauerstoff kann doch nicht ohne Folgen bleiben.

Gottlieb endlich beobachtete, dass Elaidinsäure $C_{36} H_{34} O_4$ in einer Temperatur von 65° binnen 14 Tagen sehr viel Sauerstoff aufnahm, so dass $C_{36}H_{33}O_8$ entstand, dabei aber wurden flüchtige Stoffe von ranzigem, unangenehmem Geruch frei.

Ich habe am 3. September auf einem Blech von 220 □Centim. Oberfläche Olivenöl gebracht, bei 80° dem diffusen Lichte ausgesetzt und täglich 8 Stunden erwärmt. Die anderen 16 Stunden hatte das Oel die Temperatur der Luft. Das Resultat der Gewichtszunahme dieses Oels war:

3. September	1,521	8. September	0,008 +
5. „	nichts [2])	9. „	nichts
6. „	0,001 —	10. „	nichts
7. „	0,015 +	12. „	0,009 —

1) Bromeis Annal. Bd. 42 S. 55 und Gottlieb Bd. 57 S. 48.

2) Ganz farblos geworden.

13. September	0,006 —		1. October	nichts
14. „	0,006 —		25. November	nichts [1])
15. „	nichts			+ 0,023
16. „	nichts			— 0,022
19. „	nichts			+ 0,001.

Während $2^1/_2$ Monate ist also bei diesem Olivenöl kein Unterschied im Gewichte, da zuerst Sauerstoff aufgenommen und darauf ein eben so grosser Theil Stoffe verflüchtigt worden. Es kann noch viel mehr aufgenommen und viel mehr verflüchtigt sein. Ich rede nur von den Gewichtsunterschieden und schliesse aus diesem Versuche, dass dieses Olivenöl unter diesen Umständen sich wohl verändert, aber keinen Gewichtsunterschied erleidet.

Ich habe mit anderm Olivenöle den Versuch nicht wiederholt. Das gebrauchte war ein mehr oder weniger versauertes Oel, was auch die Verschiedenheit des Vogel'schen Resultats herbeiführen konnte, sowie er auch nicht bis 80° erwärmte. Die Baumwolle kann ebenfalls Antheil daran haben. Jedenfalls ist es erforderlich, bei solchen Versuchen sehr dünne Lagen Oel anzuwenden.

Dass das Elain wirklich verändert war, geht daraus hervor, dass der Rückstand in Alkohol gelöst, einen Niederschlag mit einer alkoholischen Auflösung von neutralem essigsaurem Blei gab. Also war das Olivenöl in fette Säuren verändert, es konnte aber eine solche Veränderung nicht stattfinden, ohne dass der Glycerin-Aether $C_6\,H_5\,O_3$ abgesondert wurde.

Das beinahe vollkommene Gleichgewicht im Verlust und Gewinn, welches wir bei dem Olivenöl unter diesen Umständen beobachteten, zeigt auf die Oxydation eines zurückbleibenden Theils und die Verflüchtigung eines andern hin. Was verflüchtigt sein kann, ist $C_6\,H_5\,O_3$, unter welcher Form es auch sei. Was oxydirt sein kann, ist sicher beim Olivenöl wohl nicht die eingemengte Palmitinsäure, sondern die Elainsäure, welche von $C_6\,H_5\,O_3$ entledigt, Sauerstoff aufgenommen hat.

Wenn das Elain von Olivenöl 3 $(C_{36}H_{33}O_3)$, $C_6\,H_5\,O_3$ allen Glycerin-Aether verliert, so ist dies für 1 Aequiv. Elain 65. Werden 3 $(C_{36}H_{33}O_3)$ durch Aufnahme von 6 Aequiv. Sauerstoff 3 $(C_{36}H_{33}O_5)$, so ist die Zunahme im Gewichte $6 \times 8 = 48$; differirt mit $65 = 17$.

Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass die Oxydation der Elainsäure nicht bei 2 Aequiv. Sauerstoff stehen bleibt, sondern

[1]) Nach dem 1. October nicht mehr erwärmt.

höher steigt. Z. B. wenn $C_{36}H_{38}O_6$ gebildet wird, so ist der Unterschied für 3 Aeq. Elainsäure $48 + 24 = 72$, mit 65 vielleicht in unserm Versuche nicht mehr, als ein Unterschied des Versuchs.

Die Frage ist nun zuerst, ob das grössere Vermögen der austrocknenden Oele, Sauerstoff aufzunehmen, über dem der nicht trocknenden steht und zusammenhängt mit dem sogenannten Trocknen oder mit andern Worten, ob das Trocknen wirklich eine Folge der Oxydation ist.

Man erkennt dies gegenwärtig so an, ohne dass man indessen, soviel mir bekannt ist, dafür befriedigende Gründe angegeben hat.

Wenn eine wirkliche Oxydation stattfindet, so kann man doch einfach in derselben den Grund der austrocknenden Oele nicht suchen, denn es ist nur ein relativer, kein absoluter Unterschied zwischen der Oxydation der austrocknenden und nicht austrocknenden Oele, während das Trocknen oder Nichttrocknen selbst absolut verschieden ist. Mit andern Worten: nicht die Aufnahme von Sauerstoff bestimmt das Trocknen oder Nichttrocknen eines Oeles, sondern die Producte, welche bei der Absorption von Sauerstoff entstehen. In den austrocknenden Oelen muss es eine feste elastische nicht fette Substanz sein; in den nicht trocknenden dagegen muss diese Substanz nicht anders gebildet werden, als zu Mengen, welche untergeordnet sind.

Unverdorben[1]) war der einzige, welcher sich mit den Bestandtheilen sogenannten getrockneten Leinöls beschäftigt hat, wenn man Leuchs[2]) unerwähnt lässt, welcher gesagt hat, dass Leinöl in dünnen Lagen ausgestrichen zu einer durchsichtigen, harzartigen, mehr oder weniger elastischen Masse eintrocknet, welche beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern verbrennt und verkohlt.

Unverdorben vermischte Leinöl mit Kreide zu einem Pulver, stellte es vier Wochen an die Luft und fand dann das Leinöl trocken. Er extrahirte den Kalk mit Salzsäure, den Rückstand mit Aether aus, wodurch eine weisse Masse von theerartiger Consistenz aufgelöst wurde, welche sich wie an der Luft veränderte Leinölsäure verhielt. Der Rückstand war gelblich, zusammengezogen, unauflöslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. In Alkohol mit Salzsäure vermischt, wurde er zu einer theerartigen Substanz, welche sich in Kali auflöste. Dies ist Alles, was mir

---

1) Schweigger's Journ. Bd. 17 S. 245.
2) Gmelin's Handbuch von Kraut Bd. 7 S. 1231.

n den Producten beim Trocknen des Leinöls bekannt geworden . Von andern trocknenden Oelen ist nichts aufgezeichnet.

Leinöl wurde auf Blech und auf gläserne Platten in dünnen gen gebracht und dieselben entweder in gewöhnlicher Temperatur diffusem Lichte, oder im Sonnenlichte an einem 80° warmen t der Luft ausgesetzt und so lange darin gelassen, bis das l ganz trocken geworden war. Alsdann wurden die Oelschichten t Aether befeuchtet, wodurch sie leicht vom Blech und Glase öst werden konnten. Das getrocknete Leinöl wurde darauf mit ther, Alkohol und Wasser extrahirt und der Rückstand, der unlöslich war, über Schwefelsäure getrocknet.

Die alleinige Behandlung mit Aether ist hinreichend, sofern gut ausgeführt wird. Alkohol zieht dann nichts mehr aus. Der zt zurückbleibende unauflösliche Stoff ist beinahe rein weiss, mehr er weniger elastisch, wie Leder oder Guttapercha. Die Zusammensetzung desselben ist merkwürdig. Ich nenne ihn Linoxyn. e Analyse gab:

	I	II	III		Berechnet
C [1]	62,2	62,6	62,6	32	62,5
H	8,9	8,8	9,0	27	8,8
O	28,9	28,6	28,4	11	28,7.

Wir haben hier also ein Oxydationsproduct des Anhydrid der inölsäure $C_{32}H_{27}O_3 + O_8$. Es ist die wichtigste Grundlage aller inölfarben und das Product des trocknenden Leinöls. Aus gecknetem Mohnöl und getrocknetem Nussöl habe ich auf dieselbe eise dieselbe Substanz erhalten.

Sie ist nicht hygroscopisch, über Schwefelsäure getrocknet und rauf der Luft ausgesetzt, nimmt sie in 24 Stunden, bei sehr ichter Witterungsbeschaffenheit, nicht mehr als 1 ½ pCt. an Gecht zu, eine Eigenthümlichkeit, welche näher beleuchtet werden d. Die 1 ½ pCt. Wasserdunst können als condensirtes auf der erfläche der organischen Substanzen gehalten werden.

---

[1]) I war von 25,200 Leinöl mit 0,204 borsaurem Manganoxydul dem diffusen Lichte in einem Luftstrom ausgesetzt. Das borsaure Manganoxydul wurde durch Essigsäure entfernt. Die Substanz war frei von unverbrennbarem Rückstand.

II stammt von bei 80° an der Luft erwärmten Leinöls.

III ist erhalten von Leinöl, welches an der Luft und in diffusem Lichte getrocknet war.

Die Substanz verträgt keine Wärme von 100°, wird aber dabei ein wenig gefärbt, ohne dabei viel an Gewicht zu verlieren. 100 Th. verloren, nachdem sie zuerst über Schwefelsäure getrocknet waren, bei 100° nur 1,9 Th.

Sie ist schwerer als Wasser, formlos, elastisch, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether, schwillt in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr auf. In einer Kalilösung wird sie roth und beim Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen Niederschlag, welcher gelb und flockig ist und keine Spur ölartiger Beschaffenheit zeigt. In Alkohol oder Aether, vorzüglich in letzterem, ist dieser Niederschlag auflöslich mit gelber oder rother Farbe, nachdem die Auflösung stärker ist, und bleibt als ein klebriger Firniss nach Verdampfung des Aethers zurück.

Das Linoxyn ist in verdünnten Säuren, als Essigsäure, Salzsäure unauflöslich und wird nicht dadurch verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkelbraun und löst es bei gelinder Wärme auf. Wasser schlägt daraus graue Flocken nieder und starke Salpetersäure färbt es gleich roth; beim Erwärmen werden salpetrige Dämpfe entwickelt und es bleibt ein gelbes leicht schmelzbares Object zurück, welches in Wasser unauflöslich, in Alkohol sehr löslich, ebenso in Aether löslich ist. In Kali wird dasselbe roth und aufgelöst und durch Salzsäure aus der Auflösung wieder niedergeschlagen.

Aetzammoniak löst das Linoxyn nach langer Digestion mit röthlicher Farbe auf und Salzsäure schlägt daraus einen flockigen Körper nieder. Eins der besten Lösungsmittel für Linoxyn ist ein Gemenge von Chloroform und Alkohol; damit digerirt, schwillt es zuerst auf und tritt dann in Auflösung. Terpentinöl macht es sehr gallertartig, aber wenig auflöslich.

Es schmilzt nicht, bevor es zersetzt ist. Dabei wird ein starker prickelnder Geruch wahrgenommen, welcher an den von Acrolein erinnert und der auch vorkommt, wenn man linoxysaures Bleioxyd schmilzt und verbrennt, ebenso, als wenn man Leinölsäure verbrennt.

Wir haben als Oxydationsproduct in der Luft von Linoleinsäure eine weisse und rothe Säure kennen gelernt, HO, $C_{32}H_{25}O_9$ die Linoxysäure; Linoxyn ist ein Oxydationsproduct in der Luft von Leinöl, also von einer leinölsauren Verbindung von Glycerin-Aether ist $C_{32}H_{27}O_{11}$ und differirt von der Linoxysäure um HO.

In diesen merkwürdigen Oxydations-Producten liegen die Schlüssel zur Kenntniss alles dessen, was die Farben betrifft. Sind Metallbasen anwesend, z. B. Bleioxyd beim Trocknen von Leinöl, die sich mit der anwesenden Linoleinsäure verbinden können, so wird $C_{32}H_{25}O_9MO$ gebildet; sind sie nicht anwesend, so wird $C_{32}H_{27}O_{11}$ gebildet.

Indessen ist die Linoxysäure $C_{32}H_{26}O_{10}$ 2 aq, wie sie an der Luft aus der freien Linoleinsäure gebildet wird, von dem Linoxyn $C_{32}H_{27}O_{11}$ in mehr denn einer Hinsicht verschieden. Ich will sie kurz mit einander vergleichen, nachdem ich vorher erinnert habe, dass in allen Eigenschaften die Substanz von Leinöl, welche ich Linoxyn genannt habe, mit derjenigen vollkommen übereinstimmt, welche ich unter denselben Umständen von Mohnöl und Nussöl erhalten habe, so dass es ein Oxydationsproduct wenn auch nicht von allen, so doch von vielen austrocknenden Oelen heissen kann, sowie Linoxysäure ein Oxydationsproduct z. B. von Bleisalzen der fetten Säuren von Mohnöl, Nussöl u. s. w. und der fetten Säuren im freien Zustande ist.

Für die Vergleichung ist es nöthig, dass wir auf die farblose Säure von HO, $C_{32}H_{25}O_9$, 2 aq. und welche durch Wärme roth wird, zurückkommen.

Wird die weisse oder rothe Linoxysäure in Kali aufgelöst, so entsteht eine dunkelrothe Auflösung. Und wird das Oxydationsproduct von Leinöl an der Luft, das Linoxyn ($C_{32}H_{27}O_{11}$) in Kali aufgelöst, so erhält man eine Solution von derselben rothen Farbe, welche alle Eigenschaften mit der von der rothen Linoxysäure gemein hat.

Aus beiden wird durch Säuren ein gelber flockiger Niederschlag abgeschieden, nur dass er, wenn er trocken wird, die vorige Farbe annimmt: roth, wenn er zusammenhängt und eine Masse bildet; gelb, wenn er vertheilt ist.

Es findet einiger Unterschied statt, ob man die Auflösung des Linoxyns in Kali in der Wärme oder in gewöhnlicher Temperatur vornimmt. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit gleich roth, in gewöhnlicher Temperatur aber ist die Umsetzung nur partiell; theils wird weisse, theils rothe Linoxysäure gebildet; durch Digestionswärme allein die letzte.

Die Umsetzung ist eine solche, dass von einem indifferenten Körper eine Säure gebildet wird, ohne dass ein anderes Product ausgeschieden wird.

Linoxyn wurde in Kali gelöst und daraus durch verdünnte Schwefelsäure rothe Linoxysäure abgeschieden und durch ein Filtrum getrennt. Die Flüssigkeit wurde langsam aus einer Retorte destillirt. Es setzten sich beim Verdampfen einige Flöcken der rothen Säure ab, die durch ein Filtrum abgesondert waren. Die nun zur Trockne verdampfte Flüssigkeit liess keine organische Substanzen, sondern nur schwefelsaures Kali zurück.

Im Destillate waren Spuren einer Säure, welche salpetersaures Silber reducirte. Das Destillat mit Baryt gesättigt, liess kaum nach Verdampfung etwas zurück.

Die Veränderung des Linoxyn in rothe Linoxysäure durch Alkalien ist also nur moleculaire Umsetzung.

Linoxyn wurde in verdünnter Kalilauge in der Wärme gelöst und dadurch eine schön dunkelröthe Solution erhalten. Unauflösliches blieb nicht zurück. Setzt man verdünnte Salzsäure hinzu, so wird die Flüssigkeit farblos und es werden gelbe Flocken niedergeschlagen, alles übereinstimmend mit dem, was bei der Behandlung mit KaO von Linoxysäure gesehen wurde.

Die gelben Flocken wurden mit Wasser gewaschen, in Alkohol aufgelöst, die alkoholische Solution verdampft, wodurch ein rothes Harz erhalten wurde, welches der rothen Linoxysäure gleich war und dessen Eigenschaften ich also hier nicht zu wiederholen brauche.

Bei 100° getrocknet ist die Zusammensetzung dieser Substanz:

		Berechnet	
C	64,3	32	64,4
H	9,3	26	8,7
O	26,4	10	26,9.

Das Harz hat also dieselbe Zusammensetzung, wie das rothe Harz von Sacc und die früher besprochene rothe Linoxysäure.

Ich habe zuerst ein Bleisalz dieser Substanz bereitet, indem ich in eine warme alkoholische Solution dieser Säure neutrales essigsaures Blei tröpfelte. Sie gab bei 100° getrocknet:

	$PbO, C_{32}H_{25}O_9$ erfordert
PbO 28,8	27,8.

Es war also ein neutrales Salz.

Ein Natronsalz, welches erhalten, indem man die Substanz mit kohlensaurem Natron und Wasser behandelte, worin dieselbe gänzlich aufgelöst wurde, nachheriges Verdampfen, Ausziehen mit absolutem Alkohol, den Alkohol zu verdampfen und bei 100° das rothe durchscheinende Salz getrocknet, gab:

NaO, $C_{32}H_{25}O_9$ erfordert
NaO 9,5 9,7.

Also haben wir bewiesen, dass Linoxyn oder das Oxydationsproduct von Leinöl, eine rothe Säure giebt gleich dem Oxydationsproducte der Leinölsäure, nachdem man beide mit einer Basis in der Wärme behandelt.

Unten werden wir viele Versuche über getrocknetes Leinöl mittheilen, welches in der Hauptsache Linoxyn ist. Man wird sehen, dass bei 80° vom Linoxyn in Lagen unter einem kleinen Gewichtsverluste ein rothes Object gebildet wird und dass dies im Sonnenlichte au der Luft wieder farblos wird und zwar unter Gewichtszunahme. Die Lagen bleiben dabei trocken und fest und werden nicht klebrig. Linoxysäure wird also nicht gebildet, aber weisses Linoxyn wird durchs Sonnenlicht aus dem bei 80° roth gewordenen hergestellt.

Es scheint also ein rothes indifferentes Object zu sein, rothes Linoxyn, welches so zum weissen steht, wie die rothe Linoxysäure zu der weissen Linoxysäure, nämlich um HO differirend.

Ich sage um HO differirend: $C_{32}H_{27}O_{11} = 307 : C_{32}H_{26}O_{10} = 298$. Also $307 : 298 = 100 : x$. $x = 97,1$ und also eine Differenz von 2,9 auf 100 Th.

Ich habe früher erwähnt, dass das weisse Linoxyn beim Trocknen bei 100° röthlich wird und 1,9 pCt. verliert. Andere Bestimmungen habe ich darüber nicht unternommen. Das rothe Linoxyn habe ich auch keiner Elementar-Analyse unterworfen, so dass ich nicht weiss, ob hier in der That auf $C_{32}H_{27}O_{11}$ eine Gewichtsdifferenz von 1 Aequiv. HO zwischen dem weissen und rothen besteht.

Genug, es ist hier zu bemerken, dass dies rothe Object, rothes Linoxyn, durch Erwärmung aus weissem Linoxyn entstanden nur eine geringe Gewichtsdifferenz damit giebt, also keine C enthaltende Gruppe verlieren kann; zum andern, dass das Licht die ursprüngliche weisse Substanz wieder aus der rothen herstellt. Beide Eigenschaften sind für die Malerei von Gewicht.

Das Resultat ist also: es bestehen zwei indifferente Oxydationsproducte der Leinölsäure, an Glycerinäther gebunden, ein farbloses und ein rothes. Es giebt zwei saure Oxydationsproducte von freier Leinölsäure oder von Leinölsäure an Metallbasen gebunden, ein farbloses und ein rothes. Die indifferenten

werden durch Alkalien in der Wärme in die sauren verändert. Ueber andere Umstände, welche die Umsetzung vollbringen, auch das rothe in das weisse zurückführen, ist früher gesprochen.

Stoffe, welche mit Linoxyn verwandt sind.

Ich werde mich nun mit den Stoffen beschäftigen, welche mit den Oxydationsproducten von Leinölsäure oder Leinöl in der Luft eine gewisse Verbindung haben.

Zuerst also mit dem rothen Harze von Sacc, welches durch Salpetersäure aus Leinölsäure oder Leinöl erhalten und welches nichts anderes ist als rothe Linoxysäure HO, $C_{32}H_{25}O_9$. In der That eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, dass die Hauptsubstanz von Leinöl aus der Luft das aufnimmt, was Salpetersäure ihr überflüssig anbietet. Wir lernen daraus, dass Salpetersäure oxydirt. In HO, $C_{32}H_{27}O_3$ liegt das Vermögen, Sauerstoff aufzunehmen, sowie im Hydrat des Eisenoxyduls, wie in der Pyrogallussäure im Kali, wie im Kalium und Natrium.

Bemerkenswerth ist bei der Leinölsäure, dass alle Kohlenstoff-Molecüle darin bleiben und nur der Wasserstoff theilweise in die Oxydation sich theilt. C_{32} figurirt in allen genannten Oxydationsstufen.

In der salpetersauren Solution nach Einwirkung von Salpetersäure auf Leinölsäure, woraus die rothe Linoxysäure abgeschieden war, fand Sacc viel Oxalsäure und Korksäure und aus dem rothen Harze selbst konnte er durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure Korksäure erhalten.

Sacc [1]) vergleicht das Harz, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Leinölsäure oder Leinöl erhalten, mit Korksäure.

Zuerst giebt er seinem Harze folgende Bezeichnung:

		Berechnet	
C	65,1	16	67,6
H	9,2	14	9,8
O	25,7	4	22,6.

Da nun Korksäure $C_{16}H_{12}O_6$ 2 HO ist, glaubt er, sein Harz sei wasserfreie Korksäure, worin H_2 und O_2 gewechselt haben. Aber eine solche Differenz im Kohlenstoff und Wasserstoff macht allen Vergleich mit Korksäure nutzlos.

---

1) Annal. Bd. 51 S. 228. Ueber Oxydationsproducte der Fette: Arppe im m. Centr.-Bl. 1865 S. 193.

Die Linoxysäure und das Linoxyn lassen sich aber zu Kork-
iure zurückbringen:

2 Aeq. anhydr. Korksäure $C_{32}H_{24}O_{12} = 2(C_{16}H_{12}O_6)$
Linoxysäure $C_{32}H_{26}O_{10}$
Linoxyn $C_{32}H_{27}O_{11}$.

Die Oxydation von Linoleinsäure, wenn man von einem Salze
t anorganischer Basis (PbO) oder einer organischen Basis ($C_6H_5O_3$)
sgeht, leitet zur Entstehung von Stoffen, welche auf dem Punkte
d, Korksäure zu werden.

Die Pimelinsäure, bei der Oxydation von Leinöl durch Sal-
ersäure erhalten, leitet Sacc[1]) von der Bernsteinsäure und
rksäure zusammen ab, wovon er sagt, dass er durch Salpeter-
ıre Pimelinsäure erhalten habe ($C_{14}H_{10}O_6$ 2HO); einfache Marga-
säure mit Salpetersäure gab ihm keine Pimelinsäure.

Es ist unmöglich, hier ein Verhältniss zu übergehen, welches
ischen Linoxysäure und Linoxyn und der Cuticula der Pflanzen
d Kork besteht. [2])

Kork giebt mit Salpetersäure Korksäure, welche aus Leinöl-
ıre in ansehnlicher Menge erhalten wird. Chevreul sah Kork,
e er sich in Korksäure veränderte, durch Salpetersäure ein Harz
den, welches unauflöslich in Wasser, auflöslich in Aether und
kohol war. Ferner verseifte er Kork durch Kali und Fremy
ı, dass sich Cuticula in Kali ganz verseifte, wie ein wahres Fett.

Aus der Seife wurde durch eine Säure eine tropfbar flüssige
ttsäure abgeschieden, welche in Alkohol und Aether auflöslich war,
ui ne parait pas identique avec l'acide oleique."

Kork und Cuticula haben also eine Verbindung mit den Fetten.

Die Zusammensetzung der Cuticula nach Fremy kann auf
gende Weise mit der von der Leinölsäure verglichen werden:

---

1) Annal. Bd. 51 T. 229.

2) Bereits i. J. 1846 (Chem. Unters. Th. 3 p. 348) habe ich eine Analyse
Cuticula von Agave Americana mitgetheilt und darin C 63 und H 8,8 pCt.
ınden. Fremy (Pelouze et Fremy, Traité de Chimie Tom. 4 pag. 756, 1861)
rauchte Kupfer-Ammoniak zur Auflösung der Cellulose und fand für die Cuti-
ı $C_{73,7}$ — $H_{11,4}$ — $O_{14,9}$.

Mitscherlich fand für die Cuticula der Kartoffeln $C_{62,4}$ — $H_{7,2}$ — $N_{3,0}$
$O_{27,4}$.

Die Zusammensetzung des Korks fand Döpping (Annal. 1843 Bd. 45
286) C_{67} — $H_{8,7}$ — $N_{2,3}$ — O_{21}, während ich dafür C_{65} — H_8 fand.

	Gefunden Fremy		Berechnet
C	73,7	32	73,6
H	11,4	29	11,1
O	14,9	5	15,3.[1])

Döpping [2]) extrahirte eine fette Substanz durch Aether oder Alkohol aus Kork, welche er mit Unrecht Cerin nennt, ebenso wie Chevreul. Diese fette Substanz wird durch KaO braun und löst sich darin nicht auf. Er fand folgende Zusammensetzung dafür (C = 6) [3])

C	76,6	74,9
H	10,9	10,5
O	12,5	14,6.

Diese Resultate kann man bezeichnen durch:

	Berechnet		oder	
C	32	76,8	32	74,1
H	26	10,4	27	10,4
O	4	12,8	5	15,5. [4])

Die fette Substanz mit Salpetersäure behandelt oder Kork, welcher mit Aether extrahirt war, mit Salpetersäure behandelt, gab dasselbe Product. Es wurde von Döpping mit Unrecht Cerinsäure genannt und ihr $C_{42}H_{33}O_{12}$ zuerkannt. Es ist eine gelbbraune Substanz, bei gelinder Wärme schmelzend, auflöslich in Ammoniak oder KaO. An der Uebereinstimmung dieser Substanz mit der rothen Linoxysäure ist nicht zu zweifeln, wie aus folgendem hervorgeht:

---

[1]) Ist beinahe die Zusammensetzung von dem, welches Brouis bei der trocknen Destillation von Ricinusöl erhielt.

[2]) Ebendas.

[3]) Die Wachsarten des Pflanzenreichs sind noch wenig studirt. Aus dem Bast der Apfelbaumwurzel und den Vogelbeeren erhielt ich vor vielen Jahren ein und dieselbe Wachsart, deren Zusammensetzung (C = 6)

C	32	68,6
H	24	8,6
O	8	22,8.

[4]) Es steht Ann. 290:

0,300 gab 0,843 CO_2 und 0,295 HO
0,260 „ 0,714 „ „ 0,246 „

Mir scheint 0,300 ein Druckfehler.

	Döpping			Berechnet
C	64,4	64,1 [1])	32	64,4
H	9,0	8,9	26	8,7
O	26,6	27,0	10	26,9.

Döpping zerlegte zwei Bleisalze, welche er dadurch bereitete, ıss er einer alkoholischen Auflösung der Substanz neutrales essig- .ures Blei zufügte und einer anderen alkoholischen Auflösung mmoniak und neutrales essigsaures Blei zusetzte.

Das erste gab ihm 19,2 pCt. PbO. Das ist beinahe die Menge, ılche linoxysaures Bleioxyd: 3 ($C_{32}H_{25}O_9$) 2 PbO erfordert, nämh 20,4 pCt. PbO.

Das zweite gab ihm 46,3 pCt. PbO — $C_{32}H_{25}O_9$, 2 PbO errdert 43,4 pCt. PbO.

Wenn wir in diesen von Döpping bereiteten Bleisalzen das .eioxyd ausschliessen, haben wir für die organische Substanz in n Bleisalzen: (C = 6)

	im ersten		im zweiten	
C	51,1	63,2	35,0	65,2
H	6,9	8,6	4,8	8,9
O	22,8	28,2	13,9	25,9
	80,8		53,7.	

Es bleibt hier wohl etwas zu wünschen übrig, aber alles zummengenommen, glaube ich, dass Döpping aus Kork und Salersäure und aus dem Fette von Kork und Salpetersäure dieselbe bstanz erhalten hat, welche ich Linoxysäure genannt habe.

Soweit über die Oxydationsproducte trocknender Oele aus hreren Gegenständen, die sich unmittelbar an diese anzuschliessen einen.

Es giebt eine von Hoppe [2]) untersuchte Fettart, die wir jetzt Leinöl vergleichen wollen. Sie stammt aus Mexico und heisst Age oder Axin, von Coccus axin herstammend. In der mexiischen Pharmacopoe führt sie den Namen eines Tonicum ca- ;maticum, ein thierisches Fett, dunkelgelb, von butterartiger ısistenz. Die Coccusart, welche dies Fett erzeugt, lebt auf bal- ı- und harzhaltigen Pflanzen.

---

1) Es steht Annal. S. 292, dass
0,321 gab 0,758 CO_2 und 0,257 HO
0,400 „ 0,940 „ „ 0,319 „

2) Erdmanns Journal Bd. 80 S. 102.

Das aus dem Thiere frisch erhaltene Fett ist weich, wird aber an der Luft schnell mit einer harten Kruste bedeckt, während das Innere weich bleibt. Also ein trocknendes thierisches Fett, welches theils harzartigen Ursprungs ist.

Das Fett war nach Hoppe unlöslich im Wasser, auflöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether ausser den äussersten Lagen.

Die ätherische Lösung in einem Wasserstoffstrom verdampft, liess ein Fett zurück, welches bei 31° schmolz.

0,4087 dieses Fettes wenige Tage der Luft ausgesetzt veränderte das Gewicht in 0,4550, worin 0,295 in Aether unauflösliche Substanz und durch die Oxydation entstanden war. Es hatte also das Fett 11,33 pCt. an Sauerstoff aufgenommen.

Das rohe Fett gab bei 4 Analysen als äusserstes:

C	78,3	77,4
H	10,4	10,1
O	11,3	12,5.

Aus dem rohen Fette wurde durch Verseifung eine Fettsäure erhalten, welche bei 42° schmolz und bei der Analyse Laurinsäure C_{24} H_{24} O_4 zu sein schien, und überdies wurde eine kleine Menge einer anderen Fettsäure erhalten, welche bei 60° schmolz und also vermuthlich Palmitinsäure war. Ferner wurde eine flüssige Fettsäure in dem rohen Fette gefunden, welche unter Abschluss der Luft bereitet und gereinigt, bei 0° noch nicht fest wurde, braun von Farbe, unauflöslich im Wasser, sehr auflöslich in Alkohol oder Aether. Ein Tropfen davon wurde in 1—2 Minuten an der Luft mit einem festen Häutchen bedeckt. Die Zusammensetzung derselben war:

					Berechnet
C	77,8	77,5	76,9	36	78,3
H	10,4	10,3	10,3	28	10,1
O	11,8	12,2	12,8	4	11,6.

Hoppe nennt dies Axinsäure. Eine Aequivalent Gewichts-Bestimmung war unmöglich. Er ging von 4 Aequivalent Sauerstoff aus.

0,459 dieser Axinsäure, wog, nachdem sie einige Tage an der Luft gestanden, 0,522, also hatte sie 13,7 pCt. an Gewicht zugenommen. Hoppe konnte dies feste Oxydationsproduct, welches unauflöslich im Wasser war, durch Alkohol und Aether in einen unauflöslichen und auflöslichen Theil trennen.

Das in Aether und Alkohol Auflösliche, welches Hypogäasäure

s H_{30} O_4 nach Hoppe sein kann, ist wohl kein Oxydationspro-
ict seiner Axinsäure, sondern vermuthlich bereits in der Axin-
ure anwesend gewesen, da für die Reinheit keine Bürgschaft vor-
anden. Ich übergehe daher die sogenannte Hypogäasäure.

Was bei der Oxydation der Axinsäure gebildet und in Alko-
l und Aether unauflöslich war, nennt Hoppe Aginin. Es ist
röde, leicht zu Pulver zerreiblich, amorph, nicht schmelzbar, ohne
rlegt zu werden. Bereits bei 80° wurde es braun. In einer
Isernen Röhre mit Wasser verschlossen und bei 110° erwärmt,
ebt es eine braune Auflösung. Durch Alkalien wird es bereits
gewöhnlicher Temperatur braun und aufgelöst und daraus durch
iuren als Flocken niedergeschlagen. Die Zusammensetzung war
e folgende, die äusserste von 8 Analysen, nachdem die Substanz
ver Schwefelsäure getrocknet war:

	I.	II.
C	60,3	58,4
H	7,4	7,3
O	32,3	34,3.

Hoppe giebt keine andere Bezeichnung der Zusammensetzung
ieser Substanz, wovon er die abweichenden Resultate bei der
nalyse nicht erklären kann. Letzteres ist indess nicht schwierig.
ie Substanz war theilweise nicht gut getrocknet.

Wenn wir von C_{36} ausgehen, die Menge äq. C welche in der
xinsäure vorkommt, und also in der Voraussetzung, dass nichts
ideres zugleich gebildet ist, haben wir für die beiden äussersten
in Hoppe das folgende:

		I.		II.
C	36	60,4	36	58,2
H	25,5	7,1	27	7,3
O	14,5	32,5	16	34,5.

Ich lasse es dahingestellt, ob dies richtig ist, ob C_{36} mit der
Vahrheit übereinstimmt, aber die Verbindung zwischen dem Leinöl
nd diesem giebt ein etwas, was dies thierische Fett zu geben
heint, und ist so gross, dass wohl ein gleichartiger Oxydationsprozess
n letzteren wie im ersteren bestehen wird. Bei Oxydation des
einöls wird kein Fett zugleich erzeugt, wie Hoppe hier bei dem
kin erkennt, wo er aus der Axinsäure die Hypogäasäure und die
ılösliche Substanz Aginin entstehen sieht.

Uebrigens unterscheidet sich die Axinsäure Hoppe's darin von
er Linoleinsäure, dass erstere im freien Zustande so stark Sauer-

stoff aus der Luft anzieht und in eine in Aether und Alkohol u
auflösliche Substanz verändert wird, während der freien Leinölsä
die Eigenschaft fehlt, wohl Sauerstoff aufnimmt, aber in dem A
lösungsmittel auflöslich bleibt. Die freie Linoleinsäure wird, w
häufig man dies auch gedruckt findet, in der Luft im eigentlic
Sinn des Worts nicht trocken. Sie wird klebrig wie Terpentin u
hat so viele Wochen nöthig, als gekochtes Leinöl Stunden, um d
— so genannt — trocken zu werden. Aber die Producte sind g
anders. Die freie Leinölsäure bildet zuerst eine weiche Substa
Leinöl giebt gleich eine zähe, lederartige, welche man in der Fa
verlangt.

Veränderung der übrigen Bestandtheile von Leinöl bei dem Trocknen.

Wir müssen jetzt die Frage behandeln: Was wird bei
Trocknen des Leinöls von den andern Bestandtheilen? Ist das L
noxyn wirklich $C_{32} H_{27} O_{11}$ und ein Oxydationsproduct von 3 ($C_{32}H_{27}O$
+ $C_6 H_5 O_3$, dann muss dies letzte, der Glycerin-Aether, frei we
den, damit $C_{32} H_{27} O_3$ aufnimmt O_8. Was wird aus dem $C_6 H_5 O$
was aus Palmitin, Myristin, Elain?

Die Sache ist schwierig und verwickelt, weshalb eine ausfüh
liche Untersuchung nach verschiedenen Richtungen hin, hier u
Licht bringen kann.

Zwei Thatsachen muss ich hier zuerst erwähnen: das Lei
nimmt während des Trocknens sehr an Gewicht zu, und verli
doch dabei viel Substanz: flüchtige Säuren, Wasser und Kohle
säure. Diesen beiden Thatsachen muss eine dritte zugefügt werde
nämlich dass gut getrocknetes Leinöl kein Linolein mehr enthä
keine freie Leinölsäure, kein Elain, Palmitin, Myristin mehr besit
nur fette Säuren und Linoxyn.

Also: Aller Glycerin-Aether, alle Glyceride werden befreit u
ausgetrieben (als oxydirte Producte) was zurückbleibt ist Linoxy
vermischt mit Palmitinsäure, Myristinsäure und Elainsäure, welc
letztere bei langer Dauer des Trocknens oxydirt wird.

Beim Trocknen des Leinöls müssen wir zwei Perioden unte
scheiden.

Die erste, welche ich allein studirt habe, fällt in den erst
Monaten vor und lässt Palmitinsäure, Myristinsäure und Elainsäu
unverändert,[1]) nur $C_6 H_5 O_3$ wird ausgetrieben und Linoxyn wi

[1]) Von der Elainsäure gilt dies unter diesen Umständen nur theilwei

bildet. So lange die erste dauert, wird die gestrichene Decke stets trocken, aber sie bleibt elastisch. Ist die zweite eingetreten, dann wird sie bröcklich und die Farbe verdirbt.

Die erste Periode dauert bei niedriger Temperatur und beim Ausschluss des Sonnenlichts lange, bei Wärme und directem Sonnenlicht kurz. Bei Wärme und Licht scheinen ungefähr dieselben Producte erzeugt zu werden; bei niedriger Temperatur und Abschluss des Sonnenlichts wieder dieselben; aber die Producte unterscheiden sich für einen Theil für die zwei ersten und die zwei letzten Zustände.

Jedenfalls nimmt das Oel an Gewicht zu, aber mehr bei niedriger Temperatur und ausserhalb des directen Sonnenlichts, als bei höherer Temperatur oder im Sonnenlichte. Aus den vielen Versuchen, welche weiter unten angeführt werden, wird man ersehen, dass 100 Theile Leinöl bei gewöhnlicher Temperatur und in diffusem Lichte auf 111—112 Theile steigen, wovon in der Wärme von 80° 4—5 Theile verloren gehen. Wenn Leinöl bei 80° der Luft ausgesetzt wird, so nehmen 100 Theile Leinöl nur ungefähr 7 Theile auf. Wird Leinöl dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so ist die Gewichtszunahme stets geringer als 7 zu 100.

Also ist die Zunahme grösser, wenn Basen im Oele sind, besonders Bleioxyd und dann kann die Gewichtszunahme 8 und mehr pCt. betragen d. h. bei 80° getrocknet gedacht. Hieraus geht hervor, dass die Basen Säuren zurückhalten, welche anders verflüchtigt wären.

Unter allen Umständen verliert Leinöl, wenn es der Luft ausgesetzt wird, ungeachtet der Zunahme im Gewichte, flüchtige Stoffe: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure CO_2 — $C_2 H_2 O_4$ — $C_4 H_4 O_4$, alle aus $C_6 H_5 O_3$ entstanden unter Absorption von Sauerstoff, und dem allem fügt sich eine kleine Menge Acronsäure zu ($C_6 H_4 O_4$), ebenfalls aus $C_6 H_5 O_3$ aus dem Glycerin-Aether entstanden. Letzterem geht sicherlich die Bildung von Essigsäure, Ameisensäure voran und die Kohlensäure, wobei Wasser zugleich auftreten muss, ist also das letzte Zerlegungsproduct.[1]) Auf diese Weise

---

es entsteht unzweifelhaft oxydirte Elainsäure. Ich verweise auf das, was Gottlieb davon gefunden hat.

[1]) Nach Claes (Annalen Bd. 121. S. 122.) oxydiren chromsaures Kali und Schwefelsäure Acrolein zu Ameisensäure. Braunstein und Schwefelsäure, auch Chlorwasser färben Acrolein braun. Salpetersäure verändert Acrolein ausser in

entstehen die flüchtigen Producte und nimmt das Oel im Ge-
wichte ab.

Nächst der Oxydation existirt eine andere, wodurch das O
im Gewichte zunimmt und zwar so viel, dass nicht nur der Ve
lust der flüchtigen Producte im Gewichte compensirt wird, so
dern dass im difussen Lichte bei gewöhnlicher Temperatur d
Gewicht des ursprünglichen Oels um 11 — 12 pCt. vermehrt wi
das Anhydrid der Linoleinsäure C_{32} H_{27} O_{8} wird C_{32} H_{27} O_{11}.

Das gebildete C_{32} H_{27} O_{11} das Linoxyn ist elastisch und fest;
ist die eigentliche Basis der Farben; die Myristinsäure, Palmit
säure und Elainsäure machen den Anstrich weicher, elastischer, u
später, wenn diese Säuren zersetzt werden, beginnt auch die Fa
benzerstörung. Endlich wird C_{32} H_{27} O_{11} weiter oxydirt, bis d
Farbe verschwindet.

Wir wollen nun zuerst die Frage beantworten, wie viel Li
noxyn wird von 100 Th. Leinöl gebildet und was bleibt mit de
Linoxyn gemischt im getrockneten Leinöl zurück.

Ungekochtes Leinöl, welches in eine dünne Schicht von 2
□Centim. Oberfläche vier Monate (April, Mai, Juni, Juli) in di
fusem Lichte der Luft ausgesetzt gewesen und gut getrocknet wa
hatte auf 100 Th. Oel 12,4 Th. an Gewicht zugenommen. Vo
diesen 12,4 muss aber abgezogen werden. ± 1,2 pCt. Feuchti
keitswasser, was in einem ganz trockenen Raume an Gewicht ve
loren ging, bei einer Oberfläche von 220 □Centim., so dass di
Gewichtszunahme ± 11,2 auf 100 Th. Leinöl ist.

Halten wir an den 11,2 pCt. Vermehrung des Gewichtes fes
es ist ein Beispiel.[1])

100 Th. ungekochten Leinöls, welche in 4 Monaten 111,2 Th

Oxalsäure und Glycolsäure in eine braune Substanz. Die Entstehung der zw
Säuren erklärt sich also:

$$2\ (C_6\ H_4\ O_2) + H_2\ O_2 + O_{14} = C_4\ O_6,\ H_2\ O_2 + 2\ (C_4\ H_4\ O_6).$$ Di
braune Substanz erhielt Claus, als er Acrolein zu einer alkoholischen Ka
lösung fügte. Es ist Hexacrolsäure: HO, C_{36} H_{23} O_{11}.

1) Um die Menge kennen zu lernen, müssen wir nicht von einem der viel
Versuche ausgehen, welche mit gekochtem Leinöl angestellt, welche berei
während des Kochens flüchtige Substanzen verloren hat. Gekochtes Leinöl gi
etwas weniger Zunahme im Gewicht, es sei denn, dass Ursachen da sind, d
wir später besprechen.

getrocknetes Leinöl wurden, gaben an Aether 21,1 Th. ab. Auf 100 Th. des ursprünglichen Leinöls also ungefähr 1/5 des Oels.[1])

Diese 21,1 Th. waren fette Säuren, ohne eine Spur neutraler Fette zu enthalten. An Wasser gaben sie aber 0,5 pCt. des ursprünglichen Oels eine Substanz ab, welche nach Verdampfung des Wassers, als nicht krystallisirbar erschien.

Die 21,1 — 0,5 = 20,6 pCt. Säuren waren in gewöhnlicher Temperatur halb flüssig, rein weiss von Farbe. Kalter Alkohol löste einen Theil davon auf, kochender das Uebrige und beim Abkühlen krystallisirten daraus feste Fettsäuren. In einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron wurde alles gleich aufgelöst. Die ätherische und alkoholische Solution gab einen Niederschlag mit einer alkoholischen Solution von essigsaurem Blei, so dass die neutralen Fette in fette Säuren übergegangen waren.

Von Leinölsäure kam keine Spur darin vor; die fetten Säuren trockneten nicht an der Luft und wurden darin nicht gefärbt. Sie enthielten aber Elainsäure. Eine Bleiseife von den fetten Säuren bereitet, wurde durch Aether ausgezogen und zwar zu einer Menge, welche, was die darin vorhandene Elainsäure betrifft, ungefähr 1/2 des Ganzen der fetten Säuren betrug. Was von dem Bleisalze in Aether unauflöslich war, durch Salzsäure zersetzt, gab ein Gemenge von reinen weissen festen Fettsäuren, welche aus Alkohol crystallisirbar waren (Palmitinsäure und Myristinsäure).

Ich komme zuerst auf die kleine Menge Substanz 0,5 zurück, welche aus getrocknetem Leinöl durch Wasser extrahirt war. Sie war nicht krystallisirbar, trocknete nur zu einer durchscheinenden Masse ein. Sie war nicht flüchtig, reagirte sauer, gab mit Kalkwasser keinen Niederschlag, bildete mit Bleioxyd ein auflösliches Salz, auch mit Baryt. Salpetersaures Silber wurde in der Wärme dadurch reducirt.

Ich halte es für Glycerinsäure $C_6 H_6 O_8$, aber die Menge war für eine gründliche Untersuchung zu klein.

Freies Glycerin war also in getrocknetem Leinöl nicht gefunden.

Ein zweiter Versuch, wobei Leinöl lange an der Luft getrocknet wurde, gab auf 100 Th. Leinöl 18,6 in Aether lösliche

---

1) Ich muss nachdrücklich erinnern, dass keine jüngere Lagen, als von 3—4 Monaten angewendet werden und zwar am besten Sommermonate. Ist das Oel nicht ganz trocken, dann erhält man in Aether noch unverändertes Leinöl.

Fettsäuren, wovon durch Wasser die geringe Menge eingemengte Säure (Glycerinsäure?) befreit war.

Ein dritter Versuch mit lange getrocknetem Oele, gab auf 100 Th. Leinöl unter denselben Umständen behandelt, 19,5 an Aether ab.

Also 100 Theile Leinöl, welche getrocknet sind, geben an Aether ab:

	20,6
	18,4
	19,5
im Mittel	19,5 [1])

von einem Gemenge fetter Säuren, worin keine Leinölsäure, aber Elainsäure und krystallisirbare fette Säuren. Alles Uebrige ist Linoxyn, entstanden aus 100 Th. Leinöl, woraus in 4 Monaten 111,2 getrocknetes Oel entstanden war:

In Wasser auflösliche Säure .	0,5	} = 20 pCt.
Gemenge von fetten Säuren .	19,5	
Linoxyn	91,2	
	111,2.[2])	

Wir wollen jetzt die 0,5 in Wasser auflösliche Säure, die Gewichtszunahme von 100 Theile Leinöl auf 111,2 Theile bei dem Trocknen und die 19,5 Theile fette Säuren, sowie 91,2 Linoxyn zusammenfassen.

Halten wir uns an die abgerundeten Zahlen, dass Leinöl enthält:

Myristin und Palmitin	10
Elain	10
Linolein	80
	100.

Berechnen wir den Glycerin-Aether, welcher zu jedem dieser Fette gehört ($C_6\ H_5\ O_3$) so enthalten 100 Th. Leinöl davon

---

1) Eine getrocknete Lage von Leinöl mit Schwefelsäure behandelt, die hier vorkommt, gab 21,9 pCt. in Aether löslich.

2) Unverdorben hat gefunden, dass von getrocknetem Leinöl 15 pCt. in Aether gelöst werden, welches er veränderte Oelsäure nennt. Durch kaustische Alkalien wird getrocknetes Oel nach ihm aufgelöst und zerlegt (Schubarth Techn. Chem. Bd. 3. S. 418) und zwar 15 Th. von 100 Th. getrocknetem Leinöl. Unsere Versuche geben 18 Th. von 100 Th. getrocknetem Leinöl. Ich halte das Resultat von Unverdorben zu niedrig. Er wird wohl gekochtes Leinöl gebraucht haben.

8,2 Th. die also oxydirt und verflüchtigt werden. So viel verliert das Leinöl im Gewichte bei der Oxydation an der Luft.

Aber C_{32} H_{27} O_3 nimmt 8 Aeq. Sauerstoff auf. Dies giebt für die Menge Anhydrid von Leinölsäure (in 100 Th. Leinöl) eine Gewichtsvermehrung von 21,0. Es ist 21,0 — 8,2 = 12,8 oder so wie die Versuche gegeben haben. Nach den Versuchen und der Berechnung werden aus 100 Th. Leinöl durch Trocknen an der Luft 111,2 oder 112,8 Th. Ich glaube, dass diese auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate hinreichend sich aneinander reihen.

Die plus-minus 11 pCt. Gewichtszunahme des getrockneten Oeles ist aber nicht unter allen Umständen gefunden. Die Feuchtigkeit der Luft kann daran wenig Theil haben, denn zuerst ist das Oxydationsproduct des Anhydrids der Leinölsäure (das Linoxyn) für sich selbst sehr wenig hygroscopisch, aber überdies ist dies im getrockneten Oele noch mit fetten Säuren vermischt. Getrocknetes Leinöl in ganz trockener Luft getrocknet, und darauf der gewöhnlichen Luft in dünnen Lagen ausgesetzt mit einer Oberfläche von 220 □Centim. nimmt in 24 Stunden nicht mehr als ungefähr ± 1,2 pCt. an Gewicht zu und zwar condensirten Wasserdampf nicht in aber auf der dünnen Lage.

Die Unterschiede, welche wir dann in den plus minus 11 pCt. Gewichtszunahme beim Trocknen des Oeles fanden, müssen also andern Unterschieden zugeschrieben werden, worüber später gesprochen werden soll. Ich bemerke hier nur, dass Elainsäure, welche bei der Oxydation frei wird, nicht in Ruhe bleibt. Wird sie oxydirt, ohne dabei etwas zu verlieren, so müssen die 11 pCt. Gewichtszunahme etwas grösser werden. Wird die Elainsäure oxydirt und verliert sie dabei Substanz, so können die 11 pCt. ein wenig sinken. Das Oxydiren der Elainsäure wird nach verschiedenen Umständen verschieden sein.

Flüchtige Oxydationsproducte von Leinöl an der Luft.

Wir haben gesehen, dass beim Trocknen des Leinöls, ausser einer Spur Säure, welche wir für Glycerinsäure halten, aller Glycerinäther C_6 H_5 O_3 aus den Glyceriden des Leinöls verschwindet und wollen wir sehen, wie dies geschieht.

Der Glycerinäther nimmt dabei Sauerstoff auf und bildet flüchtige Producte, die nicht gleich sondern langsam aus dem trock-

nenden Oele entweichen, wovon also verschiedene Producte gebildet werden können.

Wir haben sie auf die nachfolgende Weise gesucht und aus der Art der Sache einiger, wie von Glycerinsäure, nur Spuren finden können, da sie nicht die mehr stabilen Endproducte waren, aber sich zugleich in kleine Mengen Zwischenproducte formten, die wieder weiter oxydirt wurden, um dann als Kohlensäure und Wasser zu entweichen.

5,711 frisch gepresstes Leinöl wurde mit 1 pCt. borsaurem Manganoxydul gemischt, in einem Kolben einem Strom von trockener und Kohlensäure freier Luft ausgesetzt, und die Luft, welche über das Oel gestrichen war, in Barytwasser geleitet, welches in zwei Flaschen enthalten war. Das Ganze wurde dem hellen Sonnenlichte ausgesetzt und der Luftstrom Tag und Nacht unterhalten, so dass tropfenweise das Wasser aus dem Adspirator floss.

Bald wurde das Barytwasser in der ersten Flasche trübe, was sich stets vermehrte, in der zweiten Flasche aber zeigte sich selbst am Ende des Versuches wenig Veränderung.

Die Flasche mit dem Oele wurde beinahe täglich gewogen, und es zeigte sich, dass die 5,711 Leinöl an Gewicht vom 28. Juli an zunahmen:

30. Juli	0,113	4. August		0,052
31. „	0,152	6. „		0,086
1. August	0,058	8. „		0,042
2. „	0,098		+	0,601.

Der Versuch wurde nun unterbrochen, weil das Oel, welches allmählig dickflüssig geworden und täglich einige Male über die inwendige Wand der Flasche vertheilt, nun fest geworden war, die Oxydation nun langsamer stattfinden sollte.

Jedenfalls sehen wir hier bereits, was auch später bestätigt wird, eine ansehnliche Zunahme des Gewichts im Oel, hier beinahe 11 pCt. und die Wirkung war noch fern vom Ende.

Das Präcipitat aus dem Barytwasser wurde bei Ausschluss der Luft gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es betrug 0,201.

Es brausste mit Essigsäure auf und wurde ganz darin aufgelöst. Mit Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt verwandelt wurde davon 0,239 erhalten. Also war der weisse Niederschlag blos kohlensaurer Baryt. Nach der Berechnung mussten 0,238 schwefelsaurer Baryt erhalten werden.

In 0,201 BaO, CO_2 sind 0,045 CO_2. Diese Kohlensäure ist unter diesen Umständen bereitet, durch Oxydation eines tandtheiles von 5,711 Leinöl, welches aber noch lange nicht z trocken war.

Das vom kohlensauren Baryt befreite Barytwasser wurde nun ch Kohlensäure und Wärme vom Baryt befreit. Es blieb ein lösliches Barytsalz zurück; es war ein Gemenge von ameisenrem und essigsaurem Baryt. Salpetersaures Silber bewirkte en reichlichen weissen Niederschlag darin, welcher beim Erwärn viel reducirtes Silber gab (Acidum formicum). Neutrales wefelsaures Eisenoxyd erzeugte einen Niederschlag von schwefelrem Baryt, welcher abfiltrirt, eine rothe Auflösung hinterliess l beim Erwärmen trübe wurde (Essigsäure).

Ein Theil des gemischten Barytsalzes wurde mit verdünnter hwefelsäure gemischt und destillirt. Das Destillat reducirte Silber, nso Quecksilberoxyd und gab mit starker Schwefelsäure Kohlenre. Also Zeichen genug von Anwesenheit der Ameisensäure. sigsäure wurde leicht in dem Destillat nachgewiesen.

Wir haben also bei der Oxydation des Leinöls den nichtchtigen Rückstand sehr an Gewicht zunehmen sehen, sowie hlensäure, Ameisensäure und Essigsäure gefunden, die bei der ydation flüchtig gewordenen Producte. Die Bildung von HO nte nicht auf die genannte Weise gefunden werden. Eine Benmung der verflüchtigten Ameisensäure und Essigsäure war von nem Werthe. Das theils in der Flasche zurückgebliebene Oel nte von beiden Säuren zurückgehalten haben und die Oxydation r auch nicht beendigt. Es wurde also der Inhalt der Flasche etwas Wasser vermischt, um das in Wasser auflösliche, aufösen. Das Wasser abfiltrirt, reagirte stark sauer; es wurde tillirt und im Destillate sowohl als im Rückstande, wurde eine re gefunden.

Hier muss ich einiges über Glycerinproducte sagen.

Propionsäure $C_6 H_6 O_4$ entsteht aus Glycerin bei 20—30° wenn fe zugesetzt wird $C_6 H_8 O_6 = C_6 H_6 O_4 + 2 HO$. Propionsäure d ich indessen nicht, sicherlich war auch kein $C_6 H_8 O_6$, aber $C_6 H_5 O_3$ verfügbar gewesen.

Acronsäure, $C_6 H_4 O_4$ welche aus Acrolein $C_6 H_4 O_2$ durch nahme von O_2 entsteht, musste ich suchen. Aber während an gs von dem Glycerinäther $C_6 H_5 H_3 + O_2 = C_6 H_4 O_4 + HO$ standen, konnte diese Acronsäure theils in Ameisensäure theils

in Essigsäure umgeändert sein. $C_6 H_4 O_4 + 2 HO + O_2 = C_4 H_4 O_4 + C_2 H_2 O_4$.

Zur Aufsuchung von Acronsäure in dem nicht flüchtigen Rückstande des Leinöls, welches an der Luft oxydirt ist, kann man keinen Gebrauch von einem solchen ganz hart und trocken gewordenen Ueberbleibsel machen. Wenn Acronsäure gebildet sein sollte, kann diese als soche verflüchtigt werden (das Hydrat kocht bei ungefähr 100°) oder sie kann als Essigsäure oder Ameisensäure in Dampfform übergegangen sein.

Auf folgende Weise glaube ich in der That Spuren von Acronsäure gefunden zu haben. Ein Theil des sauer reagirenden Wassers aus der Flasche, wie oben angeführt, wurde mit Silberoxyd warm digerirt und die Flüssigkeit filtrirt. So musste die Ameisensäure zerlegt sein. Die Flüssigkeit im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, war farbelos, an den Rändern aber trocknete das Salz schwarz ein und bildete in der farbelos gebliebenen Flüssigkeit säulenförmige Krystalle, welche am Lichte schwarz wurden (acronsaures Silberoxyd). Beim Erwärmen wurde die Solution der beiden gemischten Salze (essigsaures und acrylsaures Silber) schwarz.[1])

Bei Oxydation des Leinöls ist also nach diesen Versuchen Glycerin-Aether $C_6 H_5 O_3$ so zerlegt, dass dieser zu Acronsäure $C_6 H_4 O_4$ oxydirt ist, und diese theils zu Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ und Ameisensäure, ein Theil der letztern zu Kohlensäure und Wasser: $C_2 H_2 O_4 + O_2 = 2 CO_2 + 2 HO$.

Um von diesen Oxydationsproducten mehr zu sammeln, habe ich ausgeglüheten Bimstein in eine Flasche gebracht und denselben mit 30 Grammen gekochten Leinöls durchzogen, welcher in dünnen Lagen an der Luft unverzüglich oxydirte. Der Bimstein hatte alles Oel aufgenommen.

---

[1]) Nach Redtenbacher (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 47. S. 114.) wird Acrolein bei theilweisem Contacte mit der Luft in einen harzartigen Stoff verändert, Dysacrylharz, in Wasser unauflöslich, in Alkohol und Aether löslich. Unter Wasser wird Acrolein in Ameisensäure, Essigsäure, Acrylsäure und in Dysacryl (eine weisse pulverförmige Substanz) verändert, die in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich ist, so wie auch in Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen, Säuren und Alkalien.

Beide feste Körper sind noch unvollkommen bekannt. Das Dysacryl nennt Redtenbacher $C_{10} H_7 O_4$ und das Dysacrylharz $C_{20} H_{13} O_6$. Jedenfalls entstehen sie aus Acrolein, $C_6 H_4 O_2$ und es ist also unsicher, ob sie gleichfalls aus dem Glycerinäther $C_6 G_5 O_3$ entstehen.

Durch die Flasche wurde Kohlensäure freie und trockne Luft geführt und die Luft, welche über das Oel in den Bimstein getreten, in Barytwasser geleitet.

Binnen einigen Minuten wurde das Barytwasser von dem entstandenen kohlensauren Baryt trübe. Nachdem man den Luftstrom wenige Stunden angewendet, wurde der kohlensaure Baryt vom Barytwasser durch ein Filtrum geschieden. Er betrug 0,380 B_a O, CO_2, enhaltend CO_2 0,022.

Das Barytwasser wurde durch CO_2 von dem freien Baryt getrennt, erwärmt und filltrirt und die klare Flüssigkeit verdampft. Es blieb aber hier auch nur ameisensaurer und essigsaurer Baryt zurück, zu erkennen an den obengenannten Reactionen, aber nicht genug für eine Analyse. Acronsäure habe ich in diesen Barytverbindungen nicht gefunden; was davon gebildet war, wurde entweder in der Oellage zurückgehalten oder zu Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Die Flasche mit dem Bimstein und gekochten Leinöls wurde nun bei 80° erwärmt und einige Stunden reine Luft hindurch geführt.

In wenigen Stunden wurde nun an kohlensaurem Baryt aus dem Barytwasser, worin die gebildeten flüchtigen Producte aufgefangen wurden, 0,1725 gesammelt und zwar bei 80°. Es war beinahe die Hälfte von dem, welcher in einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur gesammelt war. Der letztere Versuch war indessen im Winter vorgenommen.

Auch im letzten Barytwasser war, nach Abscheidung des kohlensauren Baryts genug Ameisen- und Essigsäure zu ihrer Erkennung vorhanden, aber von andern Stoffen fand ich nichts.

Ungeachtet der gebrauchten grossen Menge Leinöls, war doch nicht viel an flüchtigen Producten gebildet. Der Bimstein sollte wohl dem Oele eine grosse Oberfläche gegeben, aber nicht genug, um eine dünne Lage zu bilden, und ohne diese ist der Prozess sehr langsam.

Was nun übrigens bei der Oxydation des Leinöls in der Luft in so kurzer Zeit von dem Elain, Palmitin, Myristin gebildet ist, wurde auf folgende Weise gesucht.

Auf Blechplatten wurde Leinöl in dünnen Lagen ausgetrocknet und so lange mit der Luft in Berührung gelassen, bis die Oberfläche sich mit einem Häutchen zu bedecken begann, das darunter Liegende aber noch nicht trocken war. Die Lagen wurden

abgenommen und mit Aether extrahirt. Auf diese Weise konnte gefunden werden, was während des Trocknens des Leinöls gebildet wird.

Nachdem der Aether an der Luft verdampft war, wurden die Fette mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht und filtrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit brachte Schwefelsäure keine Spur von Niederschlag hervor. Es war also in dieser Zeit, während die Oxydation des Leinöls bereits weit vorgeschritten war, noch keine freie Elainsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure gebildet, und hatte die Oxydation — das Elain, Palmitin und Myrystin frei lassend — sich nur auf das Linolein geworfen.

Dass dieser Zustand nun nicht so bleibt, wenn das Leinöl ganz oxydirt wird, ist früher schon bewiesen. Die Oxydation beginnt also mit dem Glycerinäther der Leinölsäure und erst später werden die Aether der Elainsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure in die Oxydation gezogen.

Ein anderer durch Aether ausgezogener Theil der Fette von dem letzten Versuche wurde mit warmem Wasser behandelt und das Wasser destillirt. In der Retorte blieb ein nur wenig gefärbter fester Stoff zurück, welcher unauflöslich und vermischt mit einem Theile war, der farbelos sich in Wasser auflöste. Zu dem stark sauren Destillate wurde Silberoxyd gefügt, damit bei 100° digerirt, filtrirt und dann im Dunkeln sich selber überlassen. Es krystallisirten weisse seidenglänzende Nadeln heraus, die alle Eigenschaften von acronsaurem Silberoxyd hatten.

Ein Theil der Silbersolution bei 100° erwärmt, erzeugte am Rande der Flüssigkeit beim Verdampfen einen Silberspiegel, wahrend die ganze Flüssigkeit farblos blieb. Essigsaures Silberoxyd wurde also nicht gefärbt, ameisensaures Silber konnte es nicht sein, denn dieses hätte die ganze Flüssigkeit mit reducirtem Silber versehen. Dasselbe saure Destillat reducirte Kupfer-Zucker-Probe-Flüssigkeit.

Was von dem wässerigen Auszuge der Fette, welche durch Aether extrahirt waren, nicht flüchtig war, enthielt eine starke Säure, welche abgedampft nicht krystallisirte. Mit Kalk und Baryt gab die wässerige Auflösung davon keinen Niederschlag, ebensowenig mit salpetersaurem Silber. Also keine Kleesäure. Durch Erwärmung wurde salpetersaures Silber zerlegt und Silber reducirt. Sie kam mit Glycerinsäure in allen Eigenschaften überein, aber um mit Sicherheit dieselbe zurückzuführen, dazu gebrach mir das Material. Ich habe keine Möglichkeit gesehen, auch bei grösserer

Quantität getrockneten Oeles, mehr als Spuren davon zu erhalten, ebensowenig von Acronsäure, weil beide vorübergehende Oxydationsproducte des Glycerinäthers sind.[1])

Die Anwesenheit der nicht flüchtigen Glycerinsäure habe ich in allen nicht zu alten Lagen getrockneten Leinöls oder von Farben anzeigen können. Da sie in Wasser auflöslich ist und mit allen gewöhnlich gebräuchlichen Metalloxyden auflösliche Salze bildet, zieht man aus getrocknetem Leinöl oder getrockneten Farben durch kochendes Wasser leicht Spuren von Glycerinsaure aus. Man destillire, wenn man gleichzeitig nach Acronsäure, Ameisensäure und Essigsäure suchen will, und man verdampfe auf einem Wasserbade.

In getrocknetem Leinöle oder in getrockneten Farbe-Lagen, die nicht zu alt sind, findet man um so mehr und um so weniger Acronsäure, Ameisensäure und Essigsäure, nachdem die Farbelagen bei niederer Temperatur entstanden sind. Höhere Temperaturen und vorzüglich auch das Sonnenlicht führen zur Production von mehr Acronsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Zwei Prozesse fallen also bei der Oxydation von Glycerinäther vor: Bildung von Spuren nichtflüchtiger Glycerinsäure und Bildung flüchtiger Acronsäure, welche erst zu flüchtiger Essigsäure und Ameisensäure alsdann zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

---

1) Wenn Glycerin mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, wird es in Glycerinsäure $C_6 H_6 O_8$ umgesetzt. H_2 treten aus und O_2 treten ein. Die Säure ist nicht krystallisirbar, formt aber mit Basen krystallisirbare Salze (Debus in Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 106. S. 79. Socoloff S. 95.) Man sehe auch Moldenhauer in Annalen Bd. 131. S. 323 über die Zerlegungsproducte der Glycerinsäure.

Döbereiner (Erdmann's Journ. Bd. 28 S. 499 u. Bd. 29 S. 451. Gerhardt p. 763. Tom 1) hat Glycerin mit Platinschwarz in Berührung gebracht, wobei viel Sauerstoff aufgenommen wurde. Es wurden wohl Dämpfe einer Säure dabei entwickelt aber den grössten Theil des Glycerins sah Döbereiner hierbei in eine nicht flüchtige, nicht krystallisirbare Säure sich verändern, welche in der Wärme salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul reducirte. Bei dem Versuche mit Sauerstoff über Quecksilber genommen, sah er die Absorption von Sauerstoff in wenig Stunden vollbracht. Dabei wird ein wenig Kohlensäure gebildet und die nicht krystallisirbare Säure wurde schliesslich in Kohlensäure und Wasser verändert. Die Säure kann Glycerinsäure sein.

Die Glycerinsäure reducirt Silber und Kupfersalze, welche mit Ka O vermischt sind, ist nicht flüchtig und bildet ausser mit essigsaurem Blei, auflösliche Salze. Bei der Entstehung aus Glycerin durch Salpetersäure, werden ausser Oxalsäure, noch zwei andere Säuren gebildet, welche nicht näher untersucht sind.

Die Bildung von Acronsäure und Glycerinsäure kann gleichen Schritt halten: $2\ (C_6\ H_5\ O_3) + O_6 = C_6\ H_4\ O_4 + C_6\ H_6\ O_8$: aber es war mir nicht möglich, ihnen in den Mengen, über welche ich verfügen konnte, auf dem Fusse zu folgen: von Glycerinsäure fand ich nichts mehr als Spuren, von der flüchtigen Acronsäure ebenfalls.

Glycerin oder flüchtige Fettsäuren habe ich in keinem getrockneten Oele oder Farben nach den ersten 3 Monaten des Trocknens gefunden.

Ich erwähne nun einiger Versuche, welche Beziehung haben:

1) Auf die Gewichtszunahme des Leinöls durch Oxydation in der Luft.
2) Auf den Verlust, welcher durch die hervorgebrachten Oxydationsproducte des Glycerinäthers entstanden.
3) Auf den Verlust, welcher entsteht, wenn in diffusem Lichte und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirtes Leinöl bei 80° getrocknet wird. Ich beginne mit Letzterem.

Eine Glasplatte, welche am 31. März mit 2,114 ungekochtem Leinöl bedeckt wurde und welche Menge am 26. Juli 0,262 oder 12,4 pCt: an Gewicht zugenommen hatte, wog am 18. August noch eben so viel und hatte in 2 Monaten nichts gewonnen und nichts verloren. (Seit am 11. Juni). Diese Platte wurde bei 80° erwärmt, Sie verlor unmittelbar viel an Gewicht, was dem hygroscopischen Wasser nicht allein zugeschrieben werden konnte. Bei allen Abwechselungen des Feuchtigkeitszustandes der Atmosphäre, welche in 2 Monaten stattfanden, war keine Spur der Abwechslung im Gewichte gesehen. Es mag also nicht allein dem inhärenten Wasserdampf zugeschrieben werden; die Natur des Körpers duldet dies auch nicht.

Das Trocknen bei 80° wurde so lange fortgesetzt, bis ein constantes Gewicht erhalten wurde. Dabei wurde die Lage röthlich und wurde 0,116 verloren, so dass die Gewichtszunahme 0,262 — 0,116 = 0,146 war und also zuletzt bei 80° 6,9 pCt. ist.

Dieselbe Glasplatte wurde während 24 Stunden der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt und hatte wieder 0,025 im Gewichte zugenommen: condensirter Wasserdampf, welcher bei 80° ganz wieder ausgetrieben wurde.

Der wieder condensirte Wasserdampf ist also 1,2 pCt. Bei n andern Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre kann er etwas rs sein.

Aber dies ausgeschlossen, wodurch dann 12,4 zu 11,2 wird, ist ein Verlust durch das Trocknen bei 80° von 11,2 — 6,9 = 4,3 pCt.

Diese 4,3 pCt. sind flüchtige Stoffe, welche in Leinöl nicht frei anwesend waren, aber beim Trocknen darin frei wurden. Es ist vorzüglich Myristinsäure beim Trocknen frei geworden, deren Flüchtigkeit wir bei 80° bewiesen haben. Wir haben früher angeführt, dass frisch bereitetes Leinöl im directen Sonnenlichte sehr an Gewicht zunimmt, wenn Luft darüber geführt wird und das Oel mit borsaurem Manganoxydul gemischt war.

Ich gebe hier die Resultate einer zweiten Untersuchung mit 3,566 Leinöl angestellt, frisch gepresst und gemischt mit $^{1}/_{2}$ pCt. borsaurem Manganoxydul, welches in einer Flasche dem diffusen Lichte einem Strome von trockener und Kohlensäure-freier Luft ausgesetzt war. Am 1. Juni wurde der Versuch angestellt.

Das Oel nahm an Gewicht zu:

2.	Juni	0,005
3.	„	nichts
4,	„	nichts
7.	„	0,139
9.	„	0,080
11.	„	0,081
13.	„	0,040
15.	„	0,008
30.	„	0,024
	+	0,377.

Das ist eine Gewichtszunahme von 10,6 pCt, aber in längerer Zeit als früher angegeben.

Die zwei Versuche wurden mit frisch gepresstem also mit ungekochtem Leinöl angestellt, welches mit einer kleinen Menge borsaurem Manganoxydul vermischt war. In der Praxis gebraucht man gekochtes Leinöl. Ich habe auf dieselbe Weise in eine Flasche, wodurch kohlensäurefreie und trockene Luft geführt wurde, gekochtes Leinöl des Handels gebracht. Es enthielt 2,6 pCt. Bleioxyd. An die Flasche waren hinter dem Luftstrom Chlorcalcium-Röhren und dahinter Natronkalkröhren befestigt, so dass die Essigsäure und Ameisensäure in den Chlorcalciumröhren zurückgehalten werden konnten, während die Kohlensäure in den Natronkalkröhren aufgenommen werden musste. Eigentlich sind diese Versuche den beiden obgenannten vorausgegangen, ich rechnete da-

mals nur auf Kohlensäure und Wasser als Oxydationsproduc
Ich theile aber die Versuche doch mit, weil man annähernd
bezüglichen Gewichtsmengen von Kohlensäure und andern flüch
gen Producten daraus kennen lernen kann, welche bei Oxydati
von gekochtem Leinöl gebildet und man gleichzeitig die Gewich
zunahme des gekochten Leinöls daraus entnehmen kann.

Im ersten Versuche wurde die Luft durch das Oel geführ
dadurch konnte er nur langsam fortgesetzt werden, weil das
bald zu dick wurde.

20,114 gekochtes Leinöl wurde also am 19. April angewend

	Gewichtszunahme des Oeles	In den Chlorcalcium Röhren gesammelt	In den Natronkalk Röhren gesammelt
20. April	0,047	0,027	0,017
21. „	0,027	0,136	0,006
22. „	0,067	0,050	0,013
	+ 0,186	+ 0,213	+ 0,036.

In dem zweiten Versuche wurde die Luft über das gedacl
Leinöl geführt. 11,921 Oel 22. April.

	Gewichtszunahme des Oeles	In den Chlorcalcium Röhren gesammelt	In den Natronkalk Röhren gesammelt
23. April	0,069	0,035	0,013
25. „	0,107	0,041	0,012
26. „	0,042	0,026	0,010
27. „	0,031	0,021	0,007
29. „	nichts	0,054	nichts
30. „	0,006 —	0,023	0,003
2. Mai	nichts	0,036	0,002
3. „	0,004 +	0,042	0,004
4. „	0,008 —	0,008	0,002
14. „	0,003 +	0,040	0,015
	+ 0,256	+ 0,326	+ 0,068
	— 0,014		
	+ 0,242:		

Man sieht hierbei deutlich genug, da stets dieselben Röhı
gebraucht sind, dass von der Essigsäure oder Ameisensäure nicl
aus den Chlorcalciumröhren in die Natronkalkröhren durchgedrung
ist, sonst hätten letztere im Gewichte zunehmen müssen.

Die Unterschiede in der Menge Oel und Zeit machen
beiden Versuche unter sich nicht vergleichbar; aber man erh
doch aus beiden eine Uebersicht der relativen Mengen verflüchtig
Bestandtheile aus der Gewichtszunahme gekochten Leinöls.

wird sehr viel verflüchtigt und nichts desto weniger nimmt das Oel an Gewicht sehr zu. Das zeitweise Abnehmen im Gewichte des Oeles ist die Folge von Verdampfung bereits gebildeter flüchtiger Stoffe, die aber noch in dem Oele zurückgehalten waren.

Eine Anzahl von Versuchen folgt später, woraus die Gewichtszunahme von Leinöl unter verschiedenen Umständen hervorgehen wird. Hier will ich, damit man nicht glaube, der Prozess sei in wenigen Tagen beendigt, noch einen Versuch hinzufügen, welcher mit einer dünnen Lage Oel, das an der Luft dem diffusen Lichte ausgesetzt war, angestellt war. — 2,654 gekochtes Leinöl (mit 2,6 pCt. Bleioxyd) wurde am 30. März auf einer Platte von 150 □Centim. Oberfläche vertheilt. Die Gewichtszunahme war:

31.	März	0,149
1.	April	0,005
2.	„	nichts
4.	„	0,004
5.	„	0,004
7.	„	0,006
16.	„	0,025
22.	„	0,019
26.	„	0,004
30.	„	nichts
4.	Mai	0,011
14.	„	0,014
21.	„	0,007
28.	„	nichts
11.	Juni	0,014
18.	„	0,004
26.	Juli	0,020
		+ 0,268.

In 4 Monaten also noch keine chemische Ruhe. Die Gewichtsabnahme kann hier weniger vorkommen, weil die Lage Oel dünn war und die Verdampfung des Flüchtigen also regelmässiger stattfinden konnte.

Dessenungeachtet sollen 2,654 gekochtes Leinöl im Gewichte 10,8 pCt. zugenommen, das Oel frei von Bleioxyd gedacht.

Dies Resultat ist bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

Bei 80° wurde von den obengenannten 0,286 ausgetrieben 0,077, so dass die Gewichtszunahme bei 80° 0,209 war, also 7,8 pCt. des Oels. Was bei 80° verflüchtigt wird, ist wieder Myristinsäure.

Gekochtes Leinöl gab 10,8 pCt., ungekochtes
Wenn die atmosphärische Feuchtigkeit beim ersten wie beim
1,2 pCt. gesetzt wird, — und um diese Menge drehte si
stets — ist ein Unterschied von ungefähr 2 pCt. Gewichtszu
zwischen gekochtem und ungekochtem Leinöl. Gekochtes
hat während des Kochens wohl flüchtige Stoffe verloren, abe
bereits Sauerstoff aufgenommen; beim Trocknen muss al
Gewichtszunahme geringer sein. Einen scharfen Unterschie
schen gekochtem und ungekochtem Leinöl sah ich indessen n
den Mengen, obgleich ich immer dasselbe gekochte Leinöl gebr

Einwirkung der Luft auf Mohnöl und Nussöl in diffusem l

Bei der Untersuchung nach Einwirkung der Luft auf
zwei Oele bin ich wieder viel kürzer gewesen. Die dabei f
gewordenen Producte habe ich nicht untersucht; von den aus
Oelen beim Verseifen frei werdenden fetten Säuren ist früh
sprochen, so wie von der Menge dieser Säuren. Ferner wi
noxyn bei ihrer Oxydation an der Luft gebildet.

Ich habe einige wenige Versuche mit diesen 2 Oelen
nommen, um die Gewichtszunahme beim Trocknen nach ihr
sammensetzung in Verbindung mit Leinöl beschliessen zu k

In einem Zimmer, worin 8 Stunden täglich ein Kacl
geheizt wurde, die übrigen 16 Stunden nicht, wurden Nuss
Mohnöl auf Blechplatten von 220 □Centimeter Oberfläche
breitet und dem diffusen Lichte ausgesetzt. Die Gewichtsve
rungen waren folgende:

	Mohnöl frisch bereitet		Nussöl nicht frisch	
21. November	3,311		3,566	
22. „	0,003	+	0,000	
23. „	0,002		0,013	+
24. „	0,001	—	0,022	
25. „	0,002	+	0,021	
26. „	0,002	+	0,028	
28. „	0,008		0,043	
29. „	0,009		0,033	
30. „	0,011		0,024	
1. December	0,011		0,030	
2. „	0,017		0,031	
3. „	0,020		0,021	
5. „	0,028		0,019	

		Mohnöl frisch bereitet	Nussöl nicht frisch
6.	„	0,018	0,016
7.	„	0,031	0,013
8.	„	0,014	0,002 —
10.	„	0,061	0,009 +
12.	„	0,050	0,008 +
13.	„	0,024	0,003 —
14.	„	0,025	0,006 —
15.	„	0,023	0,003 +
19.	„	0,033	0,000
20.	„	0,008	0,000
21.	„	0,005	0,003 +
22.	„	0,002 —	0,007 —
23.	„	0,002 —	0,002 —
24.	„	0,004 +	0,005 —
		+ 0,409	+ 0,337
		— 0,005	— 0,025
		+ 0,404	+ 0,312
		+ 12,2 pCt.	+ 8,7 pCt.
bei 80° in 10 Stunden		— 0,502	— 0,373
also bei 80°		— 15,2 pCt.	— 10,5 pCt.
also im Ganzen		— 3,0	— 1,8 „

Mohnöl nimmt im Gewichte beinahe ebensoviel zu als Leinöl bei diffusem Lichte in gewöhnlicher Temperatur, verliert aber bei 80° erwärmt viel mehr, so dass selbst ein minus von 3 pCt. entsteht; Nussöl giebt eine geringere Gewichtszunahme und bei 80° erwärmt ebenso ein minus.

Aus den Resultaten ersieht man, dass Nussöl weniger Sauerstoff aufnimmt und viel weniger Linoxyn bildet als Leinöl, weil in Nussöl weniger Linolein vorkommt. Nussöl trocknet im ungekochten Zustande viel schneller als Mohnöl, aber dies Nussöl war auch alt. Ganz frisches Nussöl habe ich nicht auf das trocknende Vermögen untersucht.

Die beiden getrockneten Oele waren reine farblose Lagen, glänzend und nicht klebrig. Nach dem Trocknen bei 80° waren sie nicht, wie die des Leinöls, röthlich geworden, sondern nur hellgelb.

Wenn wir im Mohnöl $^3/_4$ Linolein und $^1/_4$ Myristin und Laurin berechnen und annehmen, dass bei der Oxydation dieses Oels an der Luft aller $C_6 H_5 O_3$ oxydirt und verflüchtigt wird, so erleiden

100 Th. Oele einen Verlust von 8,2 und durch Oxydation von $C_{32}H_{27}O_8$ zu $C_{32}H_{27}O_{11}$ einen Gewinn von 19,7.

Also 19,7 — 8,2 = 11,5.

11,5 differirt von 12,2, wie der Versuch zeigte, nicht, denn unter den 12,2 ist ± 1,2 pCt. condensirter Wasserdampf, so dass der Versuch 12,2 — 1,2 = 11,0 gegeben hat und also beinahe vollständige Uebereinstimmung mit dem, was die Berechnung giebt.

Nach dem Trocknen bei 80° liess das getrocknete Mohnöl in 10 Stunden einen ansehnlichen Verlust im Gewichte. Die Laurinsäure und Myristinsäure verdampfen nämlich dabei. Wenn die Erwärmung bei 80° länger fortgesetzt wird, so werden beide Säuren ganz verflüchtigt.

Wenn 1/3 Myristin und Laurin auf 2/3 Linolein in Nussöl gerechnet wird und aller $C_6 H_5 O_3$ von diesem bei der Oxydation des Oels an der Luft oxydirt und verflüchtigt wird, so kommt auf 100 Th. Nussöl 8,2 Th. Wenn nun von 2/3 Linolein $C_{32}H_{27}O_8$ in $C_{32}H_{27}O_{11}$ verändert wird, so ist dies eine Gewichtszunahme von 17,5. Also 17,5 — 8,2 = 9,3.

Soviel würde dann Nussöl an Gewicht zunehmen.

Der Versuch hat 8,7 gegeben. Dies muss mit ± 1,2 pCt. condensirtem Wasserdampfe vermindert werden. Giebt also 7,5, was von 9,3, wie die Berechnung zeigt, wenig differirt. Die Berechnung ist indessen nur wieder eine annähernde.

Bei 80° werden Myristinsäure und Laurinsäure verflüchtigt. Wäre die getrocknete Lage länger bei 80° erwärmt, so würde der Verlust viel grösser gewesen sein.

Auf diese Weise wurde die Zusammensetzung des Mohnöls und Nussöls in Verbindung mit der des Leinöls noch näher bestätigt, wie sie früher angegeben, wenigstens innerhalb der Grenzen, worin eine solche Uebereinstimmung ersichtlich ist. Nussöl nimmt weniger Sauerstoff auf, es enthält auch weniger Linolein. Bei Mohnöl ist die aufgenommene Menge Sauerstoff nicht wesentlich von der des Leinöls unterschieden. Aber getrocknetes Nussöl und getrocknetes Mohnöl verlieren bei 80° erwärmt viel mehr als getrocknetes Leinöl. Dann müssen bei dieser Temperatur auch mehr flüchtige Stoffe anwesend sein und in demselben Verhältniss ursprünglich darin weniger Linolein anwesend gewesen sein.

Untersuchung von Cloez. In dem Bülletin de la Société [illegible]mique de Paris Janv. 1865 p. 41, welches ich erhielt, nachdem [illegible] Theil dieser Abhandlung schon gedruckt, kommt vor: „Expé-

ıces relatives à l'action de l'air sur les huiles grasses d'origine ;étale."

Ueber diese Versuche will ich hier einiges bemerken.

Cloez erkennt nur einen vorläufig „angenommenen Unter-ıied zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen." Alle le nehmen Sauerstoff auf und das gänzliche oder nicht Austrock-ı bei der Absorption nennt er eine Eigenschaft „sans relation ınue avec la composition des substances qu'il sert à classer."

Aber die Entstehung oder Nichtentstehung eines Oxydations-ıducts bei den trocknenden Oelen, welches eigenthümlich ist und ıser der Reihe der Fette getreten ist, scheint „une relation avec composition des substances qu'il sert à classer" zu haben.

Es ist so, alle Oele nehmen Sauerstoff auf; aber hundert or-ıische Stoffe thun dasselbe. Das Sauerstoff-Aufnehmen ist keine ;enschaft, die gleiche Stoffe zu ihrer Art zurückführt.

Cloez hat nicht weniger als fünfzig fette Oele, trocknende ł nicht trocknende, in gewöhnlicher Temperatur untersucht, auch . höheren Temperaturen, bei 100 und 150°. Er hat mehr als) Oele untersucht, welche von 135 Saamen stammten.

Es ist zu bemerken, dass Cloez das Oel nicht in dünne gen, wie es sich gehörte, brachte, da es sich doch um Einwir-ıg der Luft handelte, sondern in eiserne Kapseln, deren Weite bst nicht angegeben war. Am 25. Febr. 1863 hatte er 10 Gramm l in dieselben gebracht, diese nach 3 Monaten gewogen und bei ın von ihm angewendeten, trocknenden und nicht trocknenden len eine Gewichtszunahme von 2,5 bis 8,5 pCt. erhalten.

Auf diese Weise, nicht mit dünnen Lagen, aber mit dicken ›erimentirend, sah Cloez, „que l'augmentation n'a pas continué qu'à la fin de l'expérience; il y a eu au contraire, diminution partir d'une certaine époque, de telle sorte que si on représen-t graphiquement le phénomène, ou aurait une courbe avec un int de retroussement."

Die „courbe" würde nicht erschienen sein, wenn er dünne gen gebraucht hätte, dünne Lagen, welche hier allein nützen ınen.

Eine Sache, welche bei der Cloez'schen Untersuchung von chtigkeit ist, so mangelhaft sie auch ausgeführt, ist die Gewichts-ıahme aller 50 untersuchten Oele, z. B. Olivenöl hat in 18 Mo-ıen 3,7 pCt., süsses Mandelöl 4,6, Rüböl 5,6 und 5,2 pCt., Ri-ıusöl 2,7 pCt. zugenommen, von Leinöl erhielt er nur 7,0 pCt.,

Hanföl 7,7 pCt., von Nussöl 7,5, Mohnöl 7,0 pCt. Gewichtszunahme.

Die nicht trocknenden Oele waren entweder scheinbar dabei unverändert geblieben, oder waren dicker geworden; die trocknenden waren dabei runzlich geworden. Wo dieses stattfand, war die Lage zu dick und war der unter der Oberfläche befindliche Theil zu sehr der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entzogen. Die äusserste Lage bildet einen fast undurchdringlichen Firniss für das darunter Liegende und das Resultat kann dann nicht anders als mangelhaft sein.

Bemerkenswerth ist, dass Cloez nicht bedachte, dass auf diese Weise alle seine Mühe zu keinem Resultate führte, sondern nur dann richtige erhielte, wenn er das Oel in dünnen Lagen anwendete.

Die 50 Oele hatte er untersucht, bevor sie der Luft ausgesetzt waren und nachdem sie 18 Monate theilweise oxydirt waren.

Ich werde hier ein paar Beispiele von trocknenden Oelen geben. 10 Grammen Leinöl, 18 Monate der Luft in einer Kapsel ausgesetzt, waren 10,703 geworden.

7 pCt. ist viel zu wenig, welches aus den vielen hier folgenden Versuchen hervorgeht.

Cloez findet ferner für

Frisches Oel		das Oel, welches oxydirt ist: 100 Theile	107,05 Theile	Differenz
C	77,6	67,5	72,3	— 5,3
H	11,3	9,9	10,6	— 0,7
O	11,1	22,6	24,1	+ 13,0.

Für Mohnöl findet er folgendes: 100 Th. Oel nehmen an der Luft 7,0 Th. an Gewicht zu:

Frisches Oel		Das Oel, welches oxydirt ist: 100 Theile	107,03 Theile	Differenz
C	77,5	66,7	71,4	— 6,1
H	11,4	9,9	10,6	— 0,8
O	11,1	23,4	25,0	+ 13,9.

Mohnöl kann nicht $C_{77,5}$ enthalten, weil Myristin und Laurin darin vorkommen und in Leinöl nicht $C_{77,6}$ anwesend sind. Ebenso kann Mohnöl und Leinöl nicht gleichviel an Gewicht zunehmen, da von einem wesentlichen Unterschiede dieser beiden trocknenden Oele nichts gesagt, sondern nur ein empyrisches Resultat gegeben ist. Erwägen wir aber das Resultat, so finden wir, dass C

und H aus dem Oele verschwinden und O aufgenommen wird. Cloez fand dabei wenig Kohlensäure gebildet, sowie auch wenig Wasser, er glaubt, es würde Acrolein frei werden: „un composé carboné volatil dont l'odeur irritante se rapproche beaucoup de celle de l'acroléine (?): c'est une matière qui colore en brun les feuilles de papier non collé servant à recouvrir les huiles exposées à l'air.“

„Certaines ouvrages, imprimés anciennement, sont colores de la même façon, et il n'est pas douteux pour moi que cette coloration soit le résultat de l'oxydation lente de l'huile entrant dans l'encre d'impression et de la formation du produit à odeur suffocante, dont j'ai pu reconnaitre l'existence dans l'air pendant une dizaine de jours en presence d'une huile siccative.“

Getreu dem Grundsatze, welcher uns Niederländern von Jugend auf beigebracht wird, nicht so ohne Weiteres dahin zu schreiben und sicher bei Behandlung von Gegenständen die Geschichte nicht zu vergessen, habe ich die Versuche von Cloez auch angeführt. Ich sehe aber nicht ein, wozu er sie unternommen hat.

Er untersucht die Oele, welche noch nicht ganz oxydirt sind, und untersucht sie en masse, alles zusammengemischt, was etwas und was nicht verändert ist durch Oxydation, z. B. bei Leinöl ein Gemenge von Linoxyn, Palmitinsäure, Myristinsäure, veränderte Elainsäure und unverändertes Leinöl.

Eine Sache aber bleibt bei den Versuchen Cloez's von Werth, so mangelhaft sie auch sind, nämlich dass er gelehrt hat, wie nicht trocknende Oele auch an Gewicht zunehmen bei dem Ausstellen an die Luft und dass einige dabei ganz flüssig bleiben.

Unter den 50 Oelen von Cloez sind nun einige, die fest werden, andere, die flüssig bleiben, andere, die mehr oder weniger consistent werden. Es bleibt dann zur nähern Untersuchung übrig, ob in der 3. Rubrik nicht ein Gemenge von trocknenden mit nicht trocknenden Oelen vorkommt, ferner was in den nicht trocknenden durch Absorption von Sauerstoff vorgefallen ist.

Ist damit nun nicht meine Erfahrung von einer Sorte Olivenöls zusammengefallen, welches an der Luft an Gewicht zunahm, aber auch ebensoviel wieder verlor?

Jenen Versuchen habe ich keinen entscheidenden Werth beigelegt, weil das Oel nicht frisch war. Der Versuch wurde aber mit einer sehr dünnen Lage Oel vorgenommen. Die Versuche von Cloez sind aber nicht mit dünnen Lagen Oel bewirkt.

Ob nicht trocknende Oele also wirklich an der Luft im Gewichte zunehmen, wenn die Luft darauf frei einwirken kann, d. auf dünne Lagen Oel, muss eine nähere Untersuchung zeigen, wie auch, was dabei gebildet wird.

Meine Versuche mit Olivenöl sind übrigens bei 80° bewirl und in gewöhnlicher Temperatur würde eine Gewichtszunahme m meiner Erfahrung also nicht im Streite sein.

Aber bei nicht trocknenden Oelen, die ranzig werden, d. flüchtige Fettsäuren geben, muss das Endresultat Abnehmen i Gewichte sein. Cloez sagt das auch, aber seine dicken Lage haben ihm in 18 Monaten nicht erlaubt, das Ende der Abnahn zu sehen.

Einfluss des Lichts auf die Oxydation von Leinöl in der Luft.

Das directe Sonnenlicht ist ein kräftiger Wecker der chem schen Thätigkeit in hundert Körpern. Austrocknende Oele geh ren dazu.

Um die Wirkung des Lichts auf Leinöl kennen zu lerne habe ich von frisch bereitetem, ungekochtem und unvermischte Gebrauch gemacht und soviel als möglich Umstände gewählt, wob sowohl die Einwirkung des Lichts gegenüber der des Schatten ersichtlich war; das einfach Dunkle habe ich nicht angewendet.

Auf blecherne Kapseln von 220 □Centim. Oberfläche wurd frisch bereitetes Leinöl gebracht und die Kapseln an einen O gestellt, wo täglich einige Stunden die Sonne, sofern sie schien einwirken konnte, worüber aber keine besondere Aufzeichnung ge macht wurde. Die eine Kapsel wurde lose mit dickem, grauen Papiere bedeckt, so dass sie sich im Halbdunkel befand, aber di Luft frei zutreten konnte. Die Temperatur soviel als möglich fü beide Oelmengen gleich zu halten, war hier eine Hauptsache. Di Resultate waren hinsichtlich des Gewichtswechsels folgende:

	Im Sonnenlicht	Im Halbdunkel
29. April	6,860	7,802
30. „	0,030	nichts
2. Mai	0,174 [2])	0,004
3. „	0,226	0,004

1) In den Nächten waren indessen die Substanzen ausser dem Einfluss des Lichts.

2) Das Leinöl war ganz farblos geworden.

	Im Sonnenlicht	Im Halbdunkel
4. Mai	0,044 [1]	nichts
9. „	0,034	0,034
14. „	0,041 —	0,180 [2]
20. „	0,030 —	0,378 [3]
28. „	0,026 +	0,220
4. Juni	0,024 +	0,012
11. „	0,043 —	0,028 —
18. „	0,014 —	0,006 —
26. Juli	0,085 +	0,033 + [4]
19. August	0,014 +	0,003 —
	+ 0,657	+ 0,865
In gewöhnl. Temp.	— 0,128	— 0,037
	+ 0,529	+ 0,828
Bei 80°	— 0,106	— 0,235
	+ 0,423	+ 0,593
100 Th. nehmen also in der Luft zu	7,7	10,6
Bei 80°	6,2	7,6

Der Prozess war noch nicht ganz abgelaufen in der Menge, welche dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war, so dass den Zahlen 7,7 und 6,2 kein unbedingter Werth beigelegt werden kann. Die Lage Oel war hier auch ein wenig zu dick und zu ungleichmässig.

Beim Erwärmen bei 80° werden die Lagen braunroth gefärbt. 6,860 zwei Tage dem Lichte ausgesetzt und andere 7,802 ins Halbdunkle gesetzt hatte erstere wieder entfärbt, letztere braunroth. Beide hatten nach 2 Tagen im Gewichte zugenommen:

	8,860	7,802
	+ 0,050	+ 0,066
d. i. für 100 Th.	+ 0,73	+ 0,85

Das Licht hatte die röthliche Substanz hergestellt.

Die Einwirkung des directen Lichtes bedarf hier keiner nähern Erklärung. Nach 4 Tagen ist die Hauptwirkung vollbracht, während im Halbdunkel die Wirkung im Mai bei dieser Temperatur erst in 15 Tagen beginnt und dann 3 Tage anhält. Die Gewichtsabnahme haben wir oben erklärt.

---

1) Das Oel war mit einer dicken Haut bedeckt.
2) Noch flüssig aber farblos geworden.
3) Theils fest geworden.
4) Wieder gelb geworden.

Ich muss hier bemerken, dass das Oel im Halbdunkel die Wärme der directen Sonnenstrahlen hatte, wodurch dieses Oel stärker oxydirt wurde, als es bei niedriger Temperatur der Fall sein konnte.

Es bleibt noch das Gefärbtwerden der an der Luft trocken gewordenen Lagen zu erwähnen, wenn sie bei 80° erwärmt werden, etwas, welches ich allgemein sah, nicht nur bei den dem directen Sonnenlicht ausgesetzten Lagen, sondern bei allen ohne Unterschied.

Es ist das Linoxyn, welches diese Färbung erleidet. Es wird bei 100° sehr merklich gefärbt und erleidet dann zugleich einen Gewichtsverlust. Aber bereits bei 80° ist es nicht mehr ganz farblos. Kann die Elainsäure, welche mit demselben in dem getrockneten Oele vermischt ist, mit die Färbung der Lage, bei 80° erwärmt, zum Vorschein bringen? Reine Oelsäure wird dabei nicht gefärbt und erleidet dabei keine Gewichtsveränderung. Dies ist indess nicht die Erfahrung von Gottlieb. Nach ihm wurde Oelsäure,[1]) nachdem sie 5 Stunden bei 100° an der Luft erwärmt wurde, gelb und ranzig und aus $C_{36}H_{34}O_4$ wurde $C_{34}H_{33}O_5$. Bei fernerer Oxydation entstanden braune Producte, welche ölartig zähe sind.

Ich nehme dies von der Elainsäure an, wie sie in Lagen getrockneten Leinöls vorkommt und bereits durch die Luft verändert ist. Die von uns angestellten zwei Versuche bestätigen dies.

Die viel dunklere Farbe, welche die 7,802 Leinöl, welches im Halbdunkel sich befand, bei 80° erhielten, als die 6,860 im hellen Lichte befindlichen, harmonirt damit.

Damit stehen auch die 7,7 und 10,6 pCt. Gewichtsvermehrung von Leinöl dem Sonnenlicht und Halbdunkel ausgesetzt, in Verbindung. Das Sonnenlicht bewirkte in dem Elain die Entstehung einer gewissen Quantität flüchtiger Substanzen, welche wohl auch im Halbdunkel gebildet waren, die sich aber noch nicht verflüchtigt, sondern erst bei 80° ausgetrieben wurden.

Mit anderen Worten: der Prozess der Oxydation des Linolein war in beiden Fällen (Licht und Halbdunkel) derselbe, aber keineswegs des in Leinöl eingemengten Elains. Die daraus entstandene Elainsäure wurde im Lichte viel kräftiger angegriffen. Ob Myristinsäure und Palmitinsäure auch an der Oxydation im directen Sonnenlichte theilnehmen, ist mir unbekannt; das Linoxyn wenigstens nicht [in] kurzer Zeit. Es bleibt im Sonnenlichte rein weiss und verliert [nich]ts am Gewichte, aber wird bei 80° gefärbt.

1) Annalen 116.

Mohnöl dem Lichte ausgesetzt.

Leinöl verhält sich im Sonnenlichte anders als im Schatten. Wie wird sich Mohnöl im Lichte verhalten?

Aus den folgenden Resultaten ersieht man eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den beiden Sorten Mohnöl, welche früher behandelt wurden und wovon wir durch Verseifung die fetten Säuren erhalten hatten. Eine Verschiedenheit im Alter der Oele zeigt sich hier deutlich.

Auf Blechkapseln von 220 □Centim. Oberfläche wurden die beiden Oele im Sonnenlichte in gewöhnlicher Temperatur gebracht:

	Mohnöl des Handels	frisch bereitetes Mohnöl
15. September	0,936	0,707
16. „	nichts	nichts
17. „	nichts	nichts
19. „	0,025 +	0,026 +
1. October	0,015 +	0,028 +
6. „	0,008 —	0,009 —
26. „	0,008 —	0,004 —
19. November	0,007 —	0,005 —
	+ 0,040	+ 0,054
	— 0,023	— 0,018
	+ 0,017	+ 0,036
	+ 1,8 pCt.	+ 5,1 pCt.

Das Licht bewirkt also eine Gewichtszunahme bei beiden Mohnölsorten; aber beim frischen Oel viel mehr. Es muss geringer sein, als beim Leinöl, denn es wird weniger Linoxyn beim frischen Mohnöl gebildet, als beim Leinöl, weil so viel mehr andere Fette im Mohnöl vorhanden sind als im Leinöl und also so viel weniger der eigentlich austrocknenden Fettstoffe.

Die Zunahme von 100 Th. Leinöl und frischem Mohnöl im Lichte ist 7,7 und 5,1, also ein Unterschied von $^1/_4$, welches ein wenig von dem Resultate, welches früher angegeben, abweicht.

Beim Mohnöl des Handels sind mehr flüchtige Fettsäuren verschwunden und die Gewichtszunahme ist in demselben Maasse hier geringer. Das Oel scheint viel älter gewesen zu sein.

Altes Oel, worin das Elain auf dem Wege der Zersetzung ist, muss im Lichte eine trocknere, härtere Farbe geben, als jüngeres Oel; nehmen aber Myristin und Laurin auch an der Oxydation Theil, dann wird die Farbe leicht zu trocken.

Ausser dem Verschiessen der Farben wirkt das Licht als auch schädlich für die Fette der Farbe.

Einfluss der Wärme auf die Oxydation von Leinöl in der Luft.

Wenn ich hier vom Einflusse der Wärme spreche, so setz ich Wärme über die gewöhnliche Temperatur der Luft.

Man weiss, wie eine allgemeine Meinung besteht, dass ma im gekochten Leinöl vorzüglich ein austrocknendes Oel besitz besonders wenn das Kochen unter Zusatz von Bleioxyd geschieh

Chevreul hat bestätigt, dass dies Kochen unnöthig ist; abe er hat doch hierin nicht ganz recht. (Siehe die zweite Abtheilung Technischer Theil.)

Auf zwei Blechkapseln von 220 □Centim. Oberfläche wurd frisch gepresstes Leinöl gebracht, in diffusem Lichte gehalten un ein Blech (A) bis ungefähr 80° während der angegebenen Stunde erwärmt; das andere (B) hatte demnach 15—18° Wärme. Di Zunahme oder Verlust des Gewichts war bei dem erwärmten wi folgt. Das Oel auf dem Blech wurde, nachdem es nach den an gegebenen Stunden erwärmt, gewogen, die Gewichtszunahme ode Abnahme aufgezeichnet, in gewöhnlicher Temperatur bis am fo genden Tage bewahrt, dann gewogen, wieder erwärmt und gewoge

12. August		A 1,934[1])	B 2,466[2])
	2 Stunden erwärmt	0,018 +	
13. „		0,072 +[3])	0,002 +
	4 Stunden erwärmt	0,056 +	
15. „		0,065 +[4])	0,002
	6 Stunden erwärmt	0,032 —	
16. „		0,013 +	0,003
	7 Stunden erwärmt	0,052 —	
17. „		0,017 +	0,002
	7 Stunden erwärmt	0,025 —	
18. „		0,014 +	0,021
	7 Stunden erwärmt	0,025 —	
19. „		0,015 +	0,020
	3 Stunden erwärmt	0,020 —	
	noch 4 Stunden erwärmt	nichts	

1) Erwärmt.
2) Nicht erwärmt.
3) Farblos geworden.
4) Fest geworden.

20. August		0,015 +	0,044[1])
	1 Stunde erwärmt	0,025 —	
	noch 5 Stunden erwärmt	0,003 +	
22. „		0,015 +	0,104
	1 Stunde erwärmt	0,019 —	
	noch 6 Stunden erwärmt	nichts	
23. „		0,019 +	0,016
	3 Stunden erwärmt	0,019 +	
	noch 3 Stunden erwärmt	0,008 —	
24. „		0,027 +	0,028[2])
	7 Stunden erwärmt	0,025 —	
25. „		0,025 +	0,039
	3 Stunden erwärmt	0,025 —	
27. „			0,020
		+ 0,371	+ 0,301
		— 0,278	— 0,000
		+ 0,093	+ 0,301
		+ 4,8 pCt.	+ 12,2 pCt.

Wir sehen bei dem bei 80° erwärmten am Ende ein Zu- und Abnehmen von 1,3 pCt. des Oels. Das ist also wieder eine Folge der Condensation des Wasserdampfs. Der Versuch in gewöhnlicher Temperatur war nicht beendigt. Er ist hier nur beigefügt, um zu zeigen, wie die Wärme die Zeit der Oxydation verkürzt, aber auch wie sie die Oxydation modificirt. Die Gewichtszunahme bei 80° ist viel geringer als bei niedrigerer Temperatur, d. h. es wird dann schneller oxydirt und mehr verflüchtigt. Was aber mehr verflüchtigt wird, ist Myristinsäure und ein Theil oxydirte Elainsäure, letztere zu einer Menge von ± 3 pCt., so wie die Versuche in diffusem Lichte bei gewöhnlicher Temperatur gezeigt haben.

Die Einwirkung des Lichts auf beide Mengen Leinöl war dieselbe, ebenso der Einfluss der Wärme 15—18° ausser den angegebenen Stunden und worin nur die eine Menge bei einer Temperatur erwärmt wird, welche nicht über 80° ging. Beide Mengen waren immer der freien Luft ausgesetzt.

Das Resultat ist bemerkenswerth. Bereits nach 2 Stunden bei 80° erhitzt, war bei 1,934 — 0,018 Gewichtszunahme.

Indem man zwei Stunden erwärmte, war der Chemismus erweckt, um nun in den Stunden bis zum folgenden Tage bei 15—18°

[1]) Die Oxydation beginnt kräftig zu werden.

[2]) Das Wetter sehr feucht, Temperatur 14°.

fortzugehen und 0,072 Zunahme zu erreichen. Dabei war das Oel ganz farblos geworden und Wärme entfärbt also Leinöl wie Licht sehr. Wärme wie Licht treibt den färbenden Stoff zur Oxydation an.

Wir sehen ferner in diesem Versuche bestätigt, dass die Gewichtsabnahme die Folge der Verdampfung flüchtiger Stoffe ist. In den Stunden, worin nicht erwärmt wurde, zwischen den 13—15. und 16. August u. s. w. fand eine Gewichtszunahme statt.

Erwärmung bei 80° oder 100° allein ist nicht hinreichend, um die Oxydation einzuleiten. Die Erwärmung des Oels, wenn sie zugleich mit der Oxydation gepaart geht, d. h. wenn die Oberfläche nicht gleich gross ist und nicht dabei ganz mit Luft in Berührung ist, veranlasst bei 80° oder 100° nicht zum schnellen Trocknen. Man sehe hier den Beweis.

2,980 Leinöl, welches 10 Stunden in einer Retorte 100° ausgesetzt gewesen war, wurde den 20. August auf einem Blech von 220 □Centim. Oberfläche im diffusen Lichte der Luft ausgesetzt in gewöhnlicher Temperatur. Die Gewichtszunahme war:

21.	August	nichts	27.	August	nichts
22.	„	nichts	31.	„	0,023
23.	„	nichts	3.	September	0,027
24.	„	0,005	5.	„	0,062[1])
25.	„	nichts	7.	„	0,112.[2])

Man sieht, dass dieses Leinöl kein grösseres trocknendes Vermögen hat als gewöhnliches Leinöl, welches im August sicher 7—10 Tage nöthig haben wird, um activ zu werden. Die Ansicht also, dass Leinöl bei 70—100° erwärmt, mehr austrocknen soll, kann man als unwahr bezeichnen.

Leinöl in Lagen von 3 mm Dicke erhitzt bis 180° wurde in wenigen Minuten beinahe ganz farblos, es blieb nur eine schwach citrongelben Färbung. Das Erhitzen wurde in kleinen Kolben vorgenommen, welche mit Luft gefüllt waren. Bei dieser Temperatur wird die Oxydation einer der eingemengten färbenden Stoffe schnell bewirkt.

Das Chlorophyll der Saamen, welches mit einer Spur des gelben Stoffs vermischt wird, behält die hellcitrongelbe Farbe wenn es noch bis 180° erhitzt wird.

---

1) Noch ganz flüssig, nicht ganz farblos.
2) Fängt an trocken zu werden.

Ich habe bewiesen,[1]) was Fremy als neu mitgetheilt hat, dass Chlorophyll in eine blaue und eine gelbe Substanz spaltbar ist.

Im Herbst wird die blaue Substanz zerlegt und die gelbe herrscht vor. In den reifen Saamen ist nur eine Spur der blauen, jedoch von der gelben Substanz mehr vorhanden. Beide werden beim Pressen des Oeles aufgelöst. Sie sind vermuthlich der sogenannte Schleim.

Wenn das Pressen bei künstlicher Wärme geschieht, wird eine braune Substanz erzeugt, welche in dem Oele aufgelöst wird und wovon wir gesehen haben, dass sie bei 180° oxydirt wird.

Mohnöl und Nussöl der Wärme ausgesetzt.

Es wurden ein paar Versuche mit frisch bereitetem Mohnöl und altem Nussöl vorgenommen. Man wird sehen, wie umsichtig man verfahren muss, wenn man das, was von Leinöl gilt, auf andere trocknende Oele übertragen will.

Am 3. September wurden diese Oele in dünnen Lagen auf Blechkapseln von 220 □Centim. Oberfläche täglich 8 Stunden bei 80° im diffusen Lichte an der Luft erwärmt und die 16 andern Stunden in gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt. Sie wurden beinahe täglich gewogen.

		Frisches Mohnöl	Altes Nussöl
3.	September	1,438	1,029
5.	„	0,016 + [2])	0,030 + [1])
6.	„	0,059 +	0,006 +
7.	„	0,046 —	0,014 —
8.	„	0,017 —	0,025 —
9.	„	0,020 — [3])	0,013 + [2])
10.	„	0,006 —	0,006 —
12.	„	0,007 —	0,006 —
13.	„	0,003 —	0,004 —
14.	„	0,005 +	nichts
15.	„	0,006 +	nichts
16.	„	nichts	nichts
19.	„	nichts	nichts

[1]) Physiolog. Chemie 1851 p. 293—295.

[2]) Beide ganz farblos geworden.

[3]) Beide Oele trocken geworden.

1. October	nichts	nichts
	— 0,099	— 0,068
	+ 0,086	+ 0,036
	— 0,013	— 0,032
	— 0,9 pCt.	— 3,1 pCt.

Hier sehen wir ganz etwas anderes. Mit kleineren Mengen wurden am 7. September unter vollständig denselben Umständen, folgende Versuche vorgenommen:

	Mohnöl vom Handel	Nussöl weniger alt
7. September	0,476	0,728
8. „	0,025 +	0,022 +
9. „	0,035 —	0,027 —
10. „	0,006 —	0,004 —
12. „	0,002 —	0,004 —
13. „	0,001 —	0,003 —
14. „	nichts	nichts
15. „	nichts	nichts
16. „	nichts	nichts
19. „	nichts	nichts
1. October	nichts	nichts
	— 0,044	— 0,038
	+ 0,025	+ 0,022
	— 0,019	— 0,016
	— 4,0 pCt.	— 2,2 pCt.

Wir sehen hier beim Mohnöl und Nussöl am ersten Tage eine Zunahme bei den kleinsten Mengen, auch am zweiten Tage noch bei der grössten, aber dann eine Abnahme im Gewichte und der Schluss ist Verlust im Gewichte. Also ein ganz anderer Prozess als beim Leinöl.

Die Dicke der Oellagen kann einigen Unterschied geben, aber vorzüglich ist hier der Unterschied im Alter der Oele.

Bei 80° geben indessen alle viere Gewichtsverlust; die Lagen geben nach dem Trocknen, mit Aether behandelt, Linoxyn.

Es findet Gewichtszunahme statt, indem nämlich aus $C_{32} H_{27} O_3$ gebildet wird $C_{32} H_{27} O_{11}$. Es findet Gewichtsabnahme statt, in dem $C_6 H_5 O_3$ oxydirt wird, alles wie bei Leinöl.

Aber Mohnöl und Nussöl haben bei 80° die flüchtigen My- und Laurinsäure und müssen also viel mehr Verlust geben, Leinöl bei 80° geben kann.

Wenn Mohnöl und Nussöl älter sind und also noch andere flüchtige Fettsäuren erhalten haben, so muss der Verslust bei 80° noch viel grösser sein.

Einfluss des Lichts auf die Oxydation des Leinöls, welches früher erwärmt war.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, dass Luft und Wärme die Oxydation des Leinöls, Mohnöls und Nussöls in dünnen Lagen, das Trocknen derselben befördern, so lange sie darauf einwirken aber auch darnach; d. h. Leinöl, welches eine gewisse Zeit lang erwärmt in grosser Berührung mit der Luft gewesen, trocknet nach der Erwärmung stärker und schneller, und thut es auch während der Erwärmung.

Ich habe nun beide Quellen der Wirkung benutzt, um zu sehen, ob auf diese Weise ein anderes Maximum von Oxydation erreicht werden kann.

Frisch gepresstes Leinöl wurde auf Blechen von 220 □ Centim. Oberfläche gebracht. Ein Theil Oel wurde während ³/₄ Stunden gekocht und auf Bleche gebracht. Ferner wurde ein Theil des Letztern ¹/₂ Stunde gekocht, wobei es dickflüssig wurde. Auch hiervon wurde auf gleiche Weise eine gewisse Quantität auf Bleche von 220 □ Centim Oberfläche gebracht und neben einander gestellt; drei ins directe Sonnenlicht, die drei andern lose mit Papier bedeckt. Das ungekochte ³/₄ Stunden erwärmte und das noch ¹/₂ Stuude gekochte Oel befanden sich also beide in denselben äussern Umständen während des Versuchs ausser der Differenz im Lichte.

Die Gewichtszunahme war folgende: Ich hätte die Versuche mit dem ungekochten Leinöl weglassen können, weil schon früher darüber gesprochen ist. Aber die kleinen Quantitäten Oel, welche in folgenden Versuchen angewendet wurden, gestatten noch einen andern Blick in dieselbe Einwirkung.

Ungekochtes Leinöl.

	Im Sonnenlichte	Im Halbdunkel
26. April	0,589	0,668
27. „	0,011	0,008
28. „	0,070 [1])	0,021
29. „	0,010	0,020
30. „	nichts	0,025
2. Mai	nichts	0,037 [2])
3. „	nichts	0,002
4. „	nichts	0,001
9. „	0,018 —	0,005 —
14. „	0,020 —	0,015 —
20. „	0,008 —	0,011 —
28. „	0,002 —	0,005 +
4. Juni	0,012 +	0,003 +
11. „	0,012 +	0,016 +
18. „	0,005 —	nichts
26. Juli	0,002 —	0,003 —
29. August	0,004 —	0,005. [3])

Obgleich die zweite Menge mit grauem Papier bedeckt war ist doch wieder einiger Einflusss in 0,668 von der Umgebung bemerkbar. Es war die höhere durch die Sonnenstrahlen hervorgebrachte Temperatur. Die Menge 0,668 auf einer Oberfläche von 220 □ Centim. ist auch geringe, die Lage dünne und die Oxydation also viel schneller.

Für ungekochtes Leinöl haben wir also:

	0,589 im Sonnenlicht	0,668 im Halbdunkel
	+ 0,103	+ 0,122
	— 0,071	— 0,055
	+ 0,032	+ 0,067
Bei 80°	— 0,008	— 0,016
Bei 80°	+ 0,024	+ 0,051
Also in der Luft	+ 5,4 pCt.	+ 10,0 pCt.
Bei 80°	+ 4,1 pCt.	+ 7,6 pCt.

Dies Resultat ist wieder merkwürdig. Es lehrt uns, dass wirklich der chemische Prozess im directen Lichte und im Halb-

1) Weiss und fest.
2) Weiss geworden.
3) Sehr gelb geworden.

dunkel auch hier ein anderer ist, nicht nur im Gange der Intensität der Wirkung, aber auch in seiner Art. Die dünne Lage Oel 0,589 auf 220 □Centim. Oberfläche in der Sonne vom 26. April bis 19. August also binnen 4 Monaten ist gleich activ geworden (27. April) war am folgenden Tage bereits in voller Wirkung und hatte am dritten Tage (29. April) nichts mehr aufgenommen, ausser den 4. Juni.

Die Wirkung war vollendet, es blieben nur noch Stoffe darin, welche verflüchtigt werden konnten. Aber im dirccten Sonnenlichte veränderte sich das Ueberbleibende so, dass vom 19. August noch ein Erwärmen bei 80° auf 0,024 nach das ursprüngliche Gewicht erhalten wurde. Ein Verlust im Gewicht hält an; das Licht zerstört alle organische Stoffe.

Das Resultut dieses Versuches im Sonnenlichte unterscheidet sich ansehnlich von dem, welcher Seite 131 mitgetheilt wurde. Das Einzige, dem dieser Unterschied zugeschrieben werden kann, ist die dünne Lage in dem einen, die viel dickere in dem andern (0,589 Oel und 6,860 auf derselben Oberfläche). In beiden Versuchen ist der Fehler, dass das Sonnenlicht nicht die ganze Zeit darauf scheinen konnte, so dass die Wirkung theils als im Halbdunkel oder Dunkel, theils als im directen Sonnenlichte zusammengesetzt ist.

Die beiden andern, welche bedeckt und bei denen gestanden, die dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, (0,668 und 7,802) haben beinahe dasselbe Resultat gegeben. 10,0 und 10,6 pCt.

Die Dicke der Lagen hindert also innerhalb gewisser Grenzen nicht das Resultat, wenn das directe Sonnenlicht nicht zutreten kann.

Die folgenden Versuche sind mit den obenerwähnten, nächst den letztgenannten zugleich vorgenommen.

26. April 3/4 Stunden erwärmtes Leinöl:

		Im Sonnenlichte 1,064	Im Halbdunkel 1,539
27.	April	0,005	0,004
28.	„	0,103	0,005
29.	„	0,003	0,008
30.	„	0,004	0,015
2.	Mai	0,004	0,060
3.	„	0,004	0,047
4.	„	nichts	0,020
9.	„	0,015 —	0,040
14.	„	0,015 —	0,010 —
20.	„	0,012 —	0,010 —
28.	„	0,009 +	0,002 —
4.	Juni	0,003 —	0,002 +
11.	„	0,016 —	0,009 —
18.	4	0,008 —	0,002 —
26.	Juli	0,005 +	0,002 +
19.	August	nichts	0,008 —.

Auch hier in den 1,539 sieht man einen gewissen Einfluss der directen Sonnenstrahlen, die Oxydation im Halbdunkel fand hier wieder etwas schneller statt, als in vielen später folgenden Versuchen mit ungekochtem Oele. Die Ursache davon ist die Sonnenwärme.

Beerechnen wir bis zum 19. August dieses 3/4 Stunden erwärmte Leinöl, so haben wir:

	1,064 im Sonnenlichte	1,539 im Halbdunkel
	+ 0,137	+ 0,203
	— 0,069	— 0,041
	+ 0,068	+ 0,162
Bei 80°	— 0,038	— 0,060
Also hei 80° . . .	+ 0,030	+ 0,102
100 Th. nehmen also in der Luft zu . .	6,4	10,5
Bei 80°	2,8	6,6.

Durch 1,064 in 48 Stunden an der Luft wieder zugenommen 0,019 = 1,8 pCt.

Das einfache Erwärmen des Leinöls dient also nicht dazu, einen eigenen Prozess von Oxydation zu schaffen.

Endlich noch das Resultat desselben Leinöls, welches, nach-

dem es 3/4 Stunden erwärmt war, nun noch eine 1/2 Stunde gekocht wurde.

2,156 im Sonnenlichte am 26. April:

27.	April	0,034	14.	Mai	0,008
28.	„	0,049	20.	„	nichts
29.	„	0,020	28.	„	0,019
30.	„	0,014	4.	Juni	0,009
2.	Mai	0,034	11.	„	0,015 —
3.	„	0,014	18.	„	nichts
4.	„	0,004	26.	Juli	0,002 —
9.	„	0,020	19.	August	0,002 +.

Dies Resultat bis zum 19. August giebt für das gekockte Oel 2,156 im Sonnenlicht:

	+ 0,229
	— 0,015
	+ 0,214
Bei 80°	— 0,049
Bei 80°	+ 0,165
100 Th. nahmen zu	9,9
Bei 80°	7,7.

In 48 Stunden in der Luft wieder angenommen 0,029.

Die Zunahme von 0,029 auf 2,156 oder 1,3 pCt. ist wieder condensirter Wasserdampf. Die 9,9 werden also in Wahrheit 8,6 pCt. bei gewöhnlicher Temperatur.

So denn auch in dem vorletzten Versuche, worin 1,064 nach dem Trocknen bei 90° in 48 Stunden wieder 0,019 oder 1,8 pCt. Zunahme, 10,5 zu 8,7 vermindert wurden.

Sie gehören zu den 3/4 Stunden erwärmten und gekochten Oels und kann nicht zum höchsten Quantum steigen, nämlich 11 pCt.

Aus den zuletzt erwähnten Versuchen lernen wir:

1) Dass gekochtes Leinöl, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, mehr an Gewicht zunimmt, als die zwei anderen Sorten. Beim Kochen hat es vorzüglich Verlust im Gewichte erlitten.

2) Auf dasselbe folgt das 3/4 Stunden unter dem Kochpunkt erwärmte; auch dabei ist bereits Verlust erlitten.

3) Das Erwärmen des Leinöls während 3/4 Stunden hat im Halbdunkel keinen Einfluss auf die Gewichtszunahme des Oels an der Luft.

Bei allen diesen Versuchen ist nur die Rede von Gewichts-

veränderung des austrocknenden Leinöls, welches frei von jedem Zusatz war. Das oxydirte Product, welches als fester Körper zurückbleibt, ist stets das lederartige Linoxyn. Linoxysäure war nicht dabei gebildet.

Stoffe, welche das Trocknen der austrocknenden Oele befördern.

Es giebt Substanzen, oder auch wohl Bearbeitungen, wodurch die Eigenschaft der austrocknenden Oele, Sauerstoff aufzunehmen und also zu trocknen, befördert wird. Es sollen hier einige besprochen werden, wobei denn die Frage vorkommen soll, ob das feste Oxydationsproduct auch wieder einfach Linoxyn ist, oder ob hier auch zuweilen Linoxysäure gebildet wird.

Einfluss von Schwefelsäure auf das Oxydiren.

Frisch gepresstes Leinöl wurde mit starker Schwefelsäure gemischt, geschüttelt und zusammen 24 Stunden in Berührung gelassen, darauf durch Wasser die Schwefelsäure entfernt. Dieses Oel wurde in diffussem Licht zu einer Menge von 0,430 auf einer gläsernen Platte von 150 □Centim. der Luft am 8. April blosgestellt.

Wir haben hier wieder in der Gewichtszunahme ein Maass für das Trocken werden. Ist das Oel stark trocknend, dann muss der Oxydationsprozess in den ersten zwei Tageo hauptsächlich vollbracht sein. Die Gewichtszunahme war nun von 0,430 Leinöl den 8. April.

11. April	0,001		21. Mai	0,006 —
16. „	0,020		28. „	0,004 —
22. „	0,052		11. Iuni	nichts
26. „	0,003		18. „	nichts
30. „	0,002		26. Juli	0,002 +
4. Mai	nichts		19. Decemb.	0,005 —
14. „	0,002 —.			

Vom 8. April bis 16. April sind 8 Tage. Alsdann begann der Prozess erst. Das durch starke Schwefelsäure gereinigte Leinöl unterscheidet sich also nicht vom gewöhnlichen Leinöl in der Zeit worin die Oxydation desselben anfängt. Bei der Gewichtszunahme von 14,7 pCt. dieses Oels muss ich stehen bleiben; ich hätte starke Schwefelsäure angewendet und dies muss Einfluss gehabt haben. Das Leinöl mit starker Schwefelsäure behandelt, war in einer Flasche mit Luft gefüllt vom 1. April bis 19. December unverändert von

Farbe geblieben. Ausscheidung von Linoleinsäure scheint nicht dabei stattgefunden zu haben. Eine verdünnte Kalilauge löste es auch nicht gleich auf. In Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von essigsaurem Blei in Alkohol von derselben Stärke vermischt, entstand kaum ein sichtbarer Niederschlag.

Deshalb ist durch starke Schwefelsäure auf die genannte Weise nur eine Spur Verseifung vorgefallen.[1])

Die mit Schwefelsäure behandelte Menge Oel (0,430) verlor bei 80° an Gewicht 0,013. Es bleibt also noch eine Zunahme von 11,6 pCt. viel mehr, als wir bei einigen andern Versuchen unter den Umständen erhalten haben.

Ich habe diesen Gegenstand nicht gründlich untersucht, aber doch gefunden, dass die getrocknete Lage von 9,430 Leinöl mit Schwefelsäure behandelt in der Menge der fetten Säuren, welche durch Aether aus der getrockneten Lage gezogen werden, keinen Unterschied mit gewöhnlichem Leinöl gegeben hatte! In Aether war auflöslich an farbelosen fetten Säuren (Elainsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure) unter Zurücklassung des in Aether unlöslichen Linoxyns: 0,094, das ist 21,9 pCt. des Oels, eine Menge, die dem Mittel, welches Leinöl gegeben hat, nämlich 19,5 sehr nahe kommt. Man erkennt, dass die Schwefelsäure die Säuren nicht aus dem Leinöl entfernt hat und auf das Ganze keine tief eingreifende Veränderung bewirkt hat.

In Verbindung mit dem, was Fremy über die Entstehung ganz eigenthümlicher Säuren mitgetheilt hat, wenn man auf Elain etc. starke Schwefelsäure einwirken lässt, soll man ganz etwas anderes erwartet haben.

Starke Schwefelsäure ertheilt also dem Leinöl die Eigenschaft mehr Sauerstoff aufzunehmen. Sie scheidet die übrigens eingemengten Fette nicht aus, und wirkt auf diese nicht besonders ein.

Das bei dem letztgenannten Versuche erhaltene Linoxyn war viel dunkler, als bei den Versuchen mit gewöhnlichem Leinöl. Die grössere Gewichtszunahme kann allein durch eine andere Oxydation von $C_6 H_5 O_3$ erklärt werden, wobei theils nichtflüchtige Producte bis zu einer Menge von ± 3 pCt. des Oels erzeugt werden.

---

1) Ueber Schwefelsäuren Fremy in Pelouze et Fremy, Traité de Chimie Tom 5. p. 406. 1856.

Einfluss thierischer Kohle auf die Oxydation.

Ein viel unschuldigeres Mittel ist Leinöl mit thierischer Kohle zu entfärben, was recht gut möglich ist. Man erhält dadurch das Oel ganz farblos.

Am 4. April wurde auf eine Glasplatte von 0,150 □ Centim. 1,992 solchen gereinigten Oeles ausgegossen. Das Resultat war:

5. April	0,003	4. Mai	0,002 —
7. „	0,004	14. „	0,002 +
11. „	0,044	21. „	nichts
16. „	0,150	28. „	0,004 +
22. „	0,010	11. Juni	nichts
26. „	0.004	18. „	0,002 +
30. „	nichts	26. Juli	0,002 —.[1]

Von 4. bis 11. April sind 7 Tage, da die Wirkung erst kräftiger wurde und erst den 16. April hauptsächlich vollbracht zu sein schien. Also wie bei gewöhnlichem Leinöl. Die ganze Zunahme in 3½ Monat ist 0,219 also 11,0 pCt.

Aber bei 80° wird 0,068 ausgetrieben, so dass 0,219—0,068 = 0,151 übrig bleibt, d. i. 7,6 pCt.

Der folgende Versuch mit anderm Leinöl (frisch geschlagen) genommen, schliesst sich hier an. Ich gebe hierbei die ganzen Mengen an. Leinöl wurde durch thierische Kohle filtrirt und auf einem Bleche von 220 □ Centim. Oberfläche ebenso dem diffusen Lichte ausgesetzt.

6. Mai	2,441	
26. Juli	0,155 +	
„ „	0,019 —	
Total	+ 0,236	in gewöhnlicher Temperatur
	— 0,156	bei 80°
100 Th. nahmen an	9,7	in gewöhnlicher Temperatur
	6,4	bei 80°.

Wir sehen, dass sich die Mengen hier wieder in denselben früher erhaltenen Zahlen drehen, mit solchem Unterschiede, wie bei Versuchen unvermeidlich ist, wo die Dauer lang ist und die äussern Einflüsse (vorzüglich Wärme und Licht) also unmöglich constant sein können. Wie mir scheint, war in dem letzten Ver-

---

1) Gelb geworden.

suche die Oxydation noch nicht ganz vollendet. Das trockne Oxydationsproduct war hier wieder einfach Linoxyn.

Diese Versuche mit Leinöl, welche durch thierische Kohle gereinigt, bewiesen, dass Schleim kein hemmendes Object im Oele ist oder dass kein Schleim im Leinöl vorhanden ist. Das durch thierische Kohle filtrirte und dabei beinahe farblos gewordene Oel trocknet nicht schneller als gewöhnliches.

Borsaures Manganoxydul befördert die Oxydation von Leinöl sehr.

Die Substanzen, welche man anwendet, um das Trocknen von austrocknenden Oelen zu befördern, nenn man Siccativé.

Ich werde solche später besprechen, erwähne aber hier besonders ein merkwürdiges Object, welches in kleinen Mengen dem ungekochten Leinöl zugefügt, das Trocknen sehr befördert d. h. die Oxydation des Oels sehr befördert.

Auf einer Blechkapsel von 220 □ Centim. Oberfläche wurde frisch gepresstes Leinöl gebracht und auf einer andern Platte derselben Grösse ein gleicher Theil Leinöl mit ungefähr 2 pCt. borsaurem Manganoxydul (bereitet durch Präcipitation von schwefelsaurem Manganoxydul mit Borax). Beides wurde dem diffusen Lichte ausgesetzt.

	Leinöl	Leinöl mit 0,044 borsaurem Manganoxydul
17. Mai	3,331	2,760
18. „	nichts	0,015
19. „	nichts	0,204 [2])
20. „	nichts	nichts
21. „	nichts	0,003
28. „	0,025	0,028
4. Juni	0,055	0,025
11. „	0,122	0,006
18. „	0,078	0,018
26. Juli	0,004 [1])	0,042 [3])
In gewöhnl. Temp.	+ 0,284	+ 0,341
Bei 80°	+ 0,166	+ 0,226.

Die kräftige Wirkung von borsaurem Manganoxydul bedarf

1) Gelb geworden.
2) Weiss und trocken geworden.
3) Gelb geworden.

keiner weitern Erklärung. Ohne borsaures Manganoxydul war in derselben Zeit die Zunahme 8,5 pCt., mit borsaurem Manganoxydul 12,4 pCt. Bei 80° getrocknet war an 3,331 aber 0,118 verloren und 2,760 0,115 so dass bei dieser Temperatur die Gewichtszunahme für jedes einzelne Leinöl 5,0 pCt. und für das mit borsaurem Manganoxydul 8,2 pCt. kommt. Der Prozess war in 3,331 nicht beendigt; desshalb 8,2 und 5,0 pCt.

Es ist begreiflich, dass borsaures Manganoxydul einen eigenthümlichen Chemismus im Oele erweckt. Das Salz scheint zu wirken, indem es Sauerstoff aufnimmt, aber auch denselben leicht wieder an das Oel abgiebt.

Das feste Oxydationsproduct des Leinöls ist hier wieder Linoxyn.

Bleioxyd und Mennige befördern die Oxydation von Leinöl sehr, gegenüber dem Eisenoxyd und Zinkoxyd.

Auf einer ganz andern Grundlage beruhet die Wirkung von Bleioxyd und Mennige, welche so geschätzt bei Bereitung der Malerfarben sind, wie die von borsaurem Manganoxydul.

Aber Bleioxyd und Mennige wirken hier nicht auf dieselbe Weise. Mennig nehme ich hier einfach als $Pb_4 O_5 = Pb O_2 + 3 Pb O$. Ersteres kann Sauerstoff geben, letzteres als einfaches Bleioxyd wirken.

Mennigefarben sind bekannt als sehr harte Farben. $Pb O_2$ giebt in der That Sauerstoff ab und es entsteht linoxysaures Bleioxyd in grösserer und geringerer Menge, ein hartes zerreibliches Salz. In gewöhnlicher Temperatur entbehrt Bleioxyd die Eigenschaft, Leinöl zu erhärten. Mennige wirkt also theils als Bleioxyd, theils oxydirend. Und Bleioxyd ist in seiner Wirkung verschieden, nachdem es mit Leinöl gekocht oder nur vermischt ist. Aber beide haben es gemein, dass sie viel leichter, wie Zinkoxyd oder Eisenoxyd Leinöl zum Trocknen bringen, wenn sie mit Leinöl erwärmt werden.

Ob das schnellere Trocknen das Leinöl zur Entstehung von Linoxate oder Linoxyn beiträgt, werden wir später experimental untersuchen. Vorläufig theile ich mit, dass Mennige und andere erstoff abgebende Substanzen zur Bildung von Linoxysäure ss geben (bei Mennige das harte linoxysaure Blei bildet) und alle andern schweren Metallbasen dann allein eine linoxysaure

Verbindung hervorbringen, wenn sie mit Leinöl gekocht oder stark erwärmt und der Luft ausgesetzt werden.

Wenn nun die Thatsachen folgen, werden wir sehen, dass Mennige und Bleioxyd über Zinkoxyd und Eisenoxyd unter denselben Umständen viel voraus haben, und dem Leinöl ein grösseres Vermögen zu trocknen, geben.

Diese Wahrheit wird deutlich aus folgenden Versuchen hervortreten, ein Resultat, worauf wir im zweiten Theile dieser Abhandlung zurückkommen müssen, denn es greift tief in die Praxis ein.

Ich ging von gewissen Aequivalentsmengen Oel und Basen aus, um eine mittlere Zahl zu haben. Leinöl habe ich einfach hier angesehen als $C_{32} H_{31} O_3 + \frac{1}{3} C_6 H_5 O_3$ d. i. $247 + \frac{1}{3}$ von $65 = 269$. Von den Oxyden wurde ein Aequivalent genommen.

Es wurde dann abgewogen:

Frisch gepresstes Leinöl	26,9
PbO	11,1
$Pb_4 O_5$	11,3
$Fe_2 O_3$	8,0[1])
ZnO	4,1.

Das Oel wurde mit jedem der Oxyde 2 Stunden in einem Becherglase auf einem Wasserbade erwärmt, also mit beschränkter Oberfläche und mit der Luft in Berührung, so dass dabei die Oxydation des Oels nicht eingeleitet wurde. Auch das Oel allein wurde ebenso 2 Stunden in demselben Wasserbade in einem Becherglasse erwärmt. Wir werden später sehen, dass bei längerer Digestion Zinkoxyd und Eisenoxyd etwas wirksamer werden.

Auf blechernen Behältern von 220 □ Centim. Oberfläche wurden das Oel und diese Farben am 28. April ausgestrichen und alles nebeneinander in diffuses Licht gestellt. Die Mengen sind angegeben so wie auch das zunehmende Gewicht, wie aus der folgenden Tafel zu ersehen:

---

1) Dies ist für 3 Aequivalent Fettsäure und nicht wie die andern Basen 1 Aequivalent.

28. April	1,389 erwärmtes Oel allein	1,961 der Farbe von Fe_2O_3	3,549 der Farbe von Pb O	2,407 der Farbe von Pb_3O_4	2,576 der Farbe von Zn O
29. April	nichts	nichts	0,122	0,195	nichts
30. „	nichts	nichts	0,028	0,028	0,007 —
2. Mai	0,008	nichts	0,015	0,015	nichts
3. „	0,011	nichts	0,011	0,004	0,032 +
4. „	0,012	nichts	0,007	0,002	0,050
10. „	0,144	0,026	0,010	0,006	0,197
14. „	0,010	0,166	0,012	nichts	nichts
21. „	0,012 —	0,012	0,012	0,010 —	0,009
28. „	nichts	0,006 —	0,014 —	0,014 —	0,005 —
4. Juni	nichts	0,005 —	nichts	0,002 —	0,005 +
11. „	nichts	0,007 —	0,008 +	nichts	nichts
18. „	nichts	0,004 —	0,004 +	nichts	nichts
26. Juli	0,009 —	0,010 —	nichts	nichts	nichts
	+ 0,185	0,204	0,329	0,250	0,293
	— 0,021	0,032	0,014	0,026	0,012
	+ 0,164	0,172 [1]	0,315 [2]	0,224 [3]	0,281 [4]
Bei 80°	— 0,047	0,069	0,067	0,086	0,139
	+ 0,117	1,103	0,248	0,138	0,142
Bei 80°	+ 11,9 pCt.	11,4 pCt.	12,5 pCt.	13,2 pCt.	12,6 pCt.
	+ 8,4 „	6,8 „	9,9 „	8,2 „	6,4 „

Aus den Resultaten ersehen wir:

1) Dass das zwei Stunden lang bei 100° erwärmte Leinöl kein grösseres trocknendes Vermögen durch das Erwärmen in Masse erhalten hat, als ein erwärmtes Leinöl haben kann. In 12 Tagen begann das Oel erst activ zu werden.
2) Dass Eisenoxyd hier kein, Zinkoxyd nur ein geringes Vermögen besitzt, um das Leinöl, nachdem es 2 Stunden bei 100° erwärmt, activ zu machen, denn auch hier erforderte es Zeit, ehe die Oxydation begann, vorzüglich beim Eisenoxyd.
3) Dass Bleioxyd und Mennige, nachdem sie mit Oel bei 100° erwärmt, das Oel sehr activ machen, vorzüglich die Mennige.
4) Was die ganze Gewichtszunahme vom 28. April bis 26. Juli also in 3 Monaten betrifft: 11,9 — 11,3 — 12,5 — 13,2 — 12,6 diese muss ich hier gleich stellen: die verschiedene Dicke der Lagen, die Durchdringlichkeit der verschiedenen Farben für

1) In 1,961 Farbe ist 1,511 Oel.
2) In 3,549 Farbe ist 2,512 Oel.
3) In 2,407 Farbe ist 1,695 Oel.
4) In 2,576 Farbe ist 2,235 Oel.

Sauerstoff können die Unterschiede gegeben haben. Aber 9,9 von Bleioxyd unterscheidet sich wesentlich von den vier andern bei 80°.

5) Der Prozess kann in allen als beendigt betrachtet werden und ich darf nicht versäumen, zu erinnern, für den Prozess ist keine Basis nöthig, wenn man nur das Schlussresultat der Gewichtsvermehrung nimmt.

6) Will man nur eine Oelfarbe, die schnell trocknet, dann ist ein Kochen des Oels unnöthig. Eine Digestion von 2 Stunden bei 100° mit PbO oder Pb_4O_4 — vielleicht auch kürzer — ist hinreichend.

Um zu untersuchen, ob ein indifferenter Körper in diesen Farben einen gewissen Einfluss ausübt, wurde ein Theil der letztgenannten Farben mit Oel zwei Stunden bei 100° erwärmt und jedem 1,5 Grammen gebrannte Pfeiffenerde zugemischt, das Ganze gut gemengt und auf Platten gebracht. Man wird sehen, dass die ansehnliche Menge Pfeiffenerde im Chemismus keine Veränderung hervorgebracht hat.

Die Farben auf Platten von 220 □ Centim. Oberfläche ausgestrichen; den 28. April erwärmtes Oel mit 1,5 Grammen Pfeiffenerde:

	3,883 der Farbe von Pb_4O_5	4,969 der Farbe von ZnO
29. April	0,211	nichts
30. „	0,056	0,005
2. Mai	0,017	0,017
3. „	0,003	0,072
4. „	0,002	0,058
10. „	0,016	0,250
14. „	0,002	0,040
21. „	0,003 —	0,002
28. „	0,009 —	0,007
4. Juni	nichts	0,015
11. „	nichts	0,012
18. „	nichts	0,004
26. Juli	nichts	0,020
	+ 0,307	+ 0,502
	— 0,012	— 0
	+ 0,295	+ 0,502
Bei 80°	— 0,101	— 0,168
	+ 0,194 [1])	+ 0,334 [2])
	+ 10,8 pCt.	+ 11,6 pCt.
Bei 80°	+ 7,1 „	+ 7,7 „

Mit den genannten Versuchen habe ich zu selber Zeit andere verbunden, nämlich mit gekochtem Leinöl aus dem Handel, worin 2,6 pCt. Bleioxyd vorkommt. Mit diesem Oele 26,9 wurden 11,1 Pb O vermischt und wie bei vorgenanntem Versuche verfahren. Nach dem Vermischen wurde die Farbe auf Platten von 220 □ Centim. Oberfläche ausgestrichen und im diffusen Lichte neben dem vorgenannten hingestellt.

Das Resultat war folgendes:

---

1) In 3,883 Farbe war 2,734 Oel.

2) In 4,969 Farbe ist 4,312 Oel.

28. April	1,439 gekochtes Leinöl mit 2,6 Pb O	1,313 der Farbe von Fe_2O_3	3,932 der Farbe von Pb O	2,662 der Farbe von Pb_3O_4	2,880 der Farbe von Zn O
29. April	0,130	0,113	0,195	0,145	0,195
30. „	0,014	0,006	0,012	0,007	0,010
2. Mai	0,002	0,003	0,020	0,022	0,030
3. „	nichts	nichts	0,008	0,001	0,004
4. „	nichts	nichts	0,008	0,004	0,003
10. „	0,006	nichts	0,009	0,021	0,031
14. „	nichts	nichts	0,030	nichts	0,015
21. „	0,003 —	0,005 —	0,005	0,005 —	0,010
28. „	0,007 —	0,004 —	0,002 —	0,007 —	nichts
4. Juni	nichts	0,004 —	0,024 +	nichts	0,003
11. „	nichts	0,003 —	nichts	nichts	0,003
18. „	nichts	nichts	nichts.	nichts	nichts
26. Juli	0,007 +[1]	nichts	0,006 +	0,002 +	0,009
	+ 0,158	0,122	0,317	0,202	0,313
	— 0,010	0,016	0,002	0,012	0
	+ 0,148[2]	0,106[3]	0,315[4]	0,190[5]	0,313[6]
Bei 80°	— 0,030	0,029	0,069	0,046	0,102
	+ 0,118	0,077	0,246	0,144	0,211
	+ 10,6 pCt.	10,8 pCt.	11,6 pCt.	10,4 pCt.	12,9 pCt.
Bei 80°	+ 8,4 „	7,8 „	9,1 „	7,9 „	8,7 „

Aus diesen Versuchen mit gewöhnlichem gekochten Leinöl des Handels, welches als ein kräftig trocknendes Oel gebraucht wird, ersieht man:

1) Dass, was die Schnelligkeit der Oxydation betrifft, keins der 4 beigemischten Oxyde etwas beiträgt oder schadet; es ist alles wie einfach gekochtes Leinöl, welches indessen 2,6 pCt. Pb O während des Kochens erhalten hat.

2) Was das Schlussresultat der Gewichtszunahme betrifft, so sind alle 5 gleich. Den Unterschied schreibe ich der verschiedenen Dicke der Lagen zu. Wie in den vorigen Versuchen finden wir 11 — 13 pCt. Schlussgewichtszunahme.

Indessen muss Bleioxyd haltendes gekochtes Leinöl weniger Sauerstoff absorbiren, als ungekochtes. Bleioxydhaltiges Leinöl ist

---

1) Gelb geworden.
2) In 1,439 Farbe ist 1,402 Oel.
3) In 1,313 Farbe ist 1,986 Oel.
4) In 3,932 Farbe ist 2,710 Oel.
5) In 2,662 Farbe ist 1,826 Oel.
6) In 2,880 Farbe ist 2,434 Oel.

ein Oel, welches eine gewisse Menge leinölsaures Blei enthält. Leinölsaures Blei giebt nun bei der Oxydation nur $C_{32}\ H_{25}\ O_9$, während Linolein $C_{32}\ H_{27}\ O_{11}$ giebt.

In dem von mir gebrauchten gekochten Leinöl waren 2,6 pCt. Pb O. Dies als leinölsaures Blei berechnet präsentirt 9,4 pCt. dieses Salzes in den getrockneten Lagen. In runder Zahl muss also $^1/_9$ des Unterschiedes zwischen $C_{32}\ H_{25}\ O_9$ und $C_{32}\ H_{27}\ O_{11}$ durch gekochtes Leinöl weniger an Sauerstoff aufgenommen werden, als durch ungekochtes. Man sieht in der That bei gekochtem Leinöl weniger Gewichtszunahme, eine einzelne Ausnahme ausgenommen, die ich nicht erklären kann.

Ueberdies ist im gekochten Leinöl eine gewisse Quantität Anhydrid von Leinölsäure, ein Object für gute Farben von grossem Werthe, es braucht nicht zu trocknen, denn es ist trocken und zugleich sehr elastisch.

Umgekehrt ist aber auch aus gekochtem Leinöl eine gewisse Quantität Palmitin, Myristin, Elain ausgetrieben, so dass 100 Theile gekochtes Oel deshalb wieder nicht im Gewichte beim Trocknen zunehmen können.

Dieser Ursachen wegen ist es nicht wohl möglich, die Gewichtszunahme von gekochtem Leinöl beim Trocknen zum Massstabe zu nehmen. Ich habe die letztgemeldeten Versuche denn auch nicht dafür genommen, sondern weil man in der Praxis gekochtes Oel gebraucht, und die Praxis muss aufgeklärt werden.

Die Farben bei den letzten Versuchen enthielten eine gewisse Quantität linoxysaures Blei und Linoxyn. Ersteres aus dem im gekochten Leinöl bereits vorhandenen leinölsaurem Blei, welches durch die Luft entstanden. Letzteres aus dem mehr oder weniger getrennten Linolein, bei dem Kochen des Oeles getrennt. Die Mennigefarbe enthielt die grösste Menge linoxysaures Blei und war noch härter als die andern.

Ich habe noch zwei Reihen von Versuchen zu melden, mit demselben gekochten Leinöl vorgenommen, 2,6 pCt. Pb O enthaltend, wobei folgende Gegenstände in kleinen Mengen zugesetzt wurden. Sie wurden auf gläsernen Platten von 150 □ Centim Oberfläche gebracht und in diffuses Licht gestellt.

30. März	2,654 gekochtes Leinöl[1])	2,301 gekochtes Leinöl mit 0,226 gebrannten Thon	2,750 gekochtes Leinöl mif 0,252 Zinkoxyd	2,915 gekochtes Leinöl mit 0,258 rothes Eisenoxyd
31. März	0,149	0,145	0,146	0,144
1. April	0,005	0,006	0,008	0,006
2. „	nichts	nichts	0,002	nichts
4. „	0,004	0,007	0,007	0,008
5. „	0,004	0,003	0,001	0,005
7. „	0,006	0,004	0,010	0,009
16. „	0,025	0,025	0,044	0,025
22. „	0,019	0,012	0,019	0,022
26. „	0,004	0,003	0,005	0,003
30. „	nichts	nichts	0,005	0,005
4. Mai	0,011	0,004	0,011	0,007
14. „	0,014	0,016	0,018	0,013
21. „	0,007	0,008	0,015	0,012
28. „	nichts	0,003	0,002	nichts
11. Juni	0,014	0,004	0,017	0,005
18. „	0,004	0,003	0,004	0,005
26. Juli	0,020	0,015	0,014	0,015
	+ 0,297[2])	0,258[3])	0,328[4])	0,284[5])
Bei 80°	— 0,077	0,075	0,104	0,076
	+ 0,209	0,183	0,224	0.208
	+ 10,8 pCt.	11,5 pCt.	12,2 pCt.	10,0 pCt.
Bei 80°	+ 7,8 „	8.2 „	8,3 „	7,3 „

Wir sehen hier dieselben Resultate, die Menge gebrannton Thon macht hier keinen Unterschied im Trocknen; Eisenoxyd und Zinkoxyd verhalten sich zu den Mengen indifferent. Dio Totalsumme ist wie die frühere. Die Action war noch nicht ganz beendigt.

Was hier aber bemerkenswerth, ist, dass hier nirgends eine Gewichtsabnahme stattfindet. Es ist der Einfluss der niedrigen Temperatur, wobei diese Versuche anfingen. (31. März) Ist die Lufttemperatur höher, so wird in kurzer Zeit, hier in den ersten Tagen, mehr oxydirt und nicht alles zugleich verflüchtigt, was für Verflüchtigung empfänglich ist. Bei niedriger Lufttemperatur ist die Oxydation einer gegebenen Zeit träger und was flüchtig ist, kann dann zugleich verdampfen.

---

1) Bereits früher mitgetheilt.
2) In 2,654 sind 2,585 Oel.
3) In 2,301 sind 2,241 Oel.
4) In 2,750 sind 2,678 Oel.
5) In 2,915 sind 2,839 Oel.

Die folgende Reihe von Versuchen hat einen Tag später gonnen (31. März), so dass man sie mit den vorhergehenden vergleichen kann. Das gekochte Leinöl war dasselbe, wie in vorhergehenden Reihe. Ich habe einen Versuch mit ungekoch Leinöl hinzugefügt. Die Substanzen waren wieder auf Glaspla von 150 □ Centim. Oberfläche ausgestrichen.

31. März	2,114 ungekochtes Leinöl	3,087 gekochtes Leinöl	3,180 gekochtes Leinöl mit 0,814 Bleiweiss	3,026 gekochtes Leinöl mit 0,660 Bleioxyd	2,700 gekochte Leinöl mit 0,14 chromsaures Bl
1. April	0,001	0,149	0,142	0,114	0,146
2. „	nichts	0,005	0,010	0,004	nichts
4. „	nichts	0,009	0,007	0,011	0,012
5. „	nichts	0,002	nichts	0,003	0,003
7. „	nichts	0,005	0,008	0,006	0,010
16. „	0,022	0,023	0,029	0,030	0,032
22. „	0,078	0,020	0,020	0,021	0,020
26. „	0,120	0,001	0,006	0,008	0,007
30. „	0,032	nichts	0,005	0,007	nichts
4. Mai	nichts	0,010	0,013	0,010	0,007
14. „	0,009	0,014	0,020	0,018	0,020
21. „	nichts	0,012	0,012	0,015	0,008
28. „	nichts	0,006	0,002	0,006	nichts
11. Juni	nichts	0,010	0,002	0,011	0,010
18. „	nichts	0,006	0,005	0,009	0,004
26. Juli	nichts	0,016	0,028	0,014	0,013
	+ 0,292	0,288[1])	0,309[2])	0,287[3])	0,292[4])
Bei 80°	— 0,116	0,066	0,085	0,047	0,083
	+ 0,146	0,222	0,224	0,240	0,209
	+ 12,4 pCt.	9,6 pCt.	10,0 pCt.	9,7 pCt.	11,1 pCt
Bei 80°	+ 7,0 „	7,4 „	7,2 „	8,2 „	7,9 „

Ungeachtet der Differenzen glaube ich doch, dass hier die Oxydation noch nicht ganz beendigt war, die beigemisc Stoffe z. B. Bleiweiss, chromsaures Blei keine Veränderung in Prozesse zuwege gebracht und dass diese Versuche die vorlet bestätigen. Allein es ist eine gewisse Verzögerung im Oxyd durch die eingemengten Substanzen bemerkbar.

Das allgemeine Resultat ist also:

---

1) 3,087 ist 3,007 Oel.
2) 3,180 ist 3,098 Oel.
3) 3,026 ist 2,947 Oel.
4) 2,700 ist 2,630 Oel.

1) Ungekochtes Leinöl nimmt ein wenig mehr im Gewichte zu, als gekochtes, aber es geschieht erst nach längerer Zeit. Bei 80° erwärmt, ist kein Unterschied.

2) Gekochtes Leinöl, wie es gewöhnlich gebraucht wird unter Zusatz von etwas Bleioxyd, hat eine austrocknende Eigenschaft, welche durch Zusatz von Metalloxyd nicht erhöht werden kann, auch nicht durch chromsaures Bleioxyd oder Bleiweiss. Auch kann diese Eigenschaft durch keine indifferente Substanz wie gebrannten Thon vermindert werden.

   Dass das Bleiweiss nicht seine Kohlensäure verliert, geht aus diesem Versuche deutlich hervor. Die Menge ± 10 pCt Gewichtszunahme ist hier wie bei den 3 andern Versuchen mit gekochtem Leinöl. Diese practische Angelegenheit behandle ich nachher. Chromsaures Blei, Bleioxyd und Bleiweiss geben vollkommen dasselbe, wie gekochtes Leinöl in Ansehung des Trocknens und daraus kann man ableiten, dass in allen vier Fällen dieselben Oxydationsproducte gebildet werden.

3) Dass in allen genannten Versuchen das Trockenwerden der Oele gleichen Schritt mit der Gewichtszunahme hält, habe ich zugleich bemerkt. Es ist aber deutlich.

4) Endlich sieht man, dass beim gekochten Leinöl unter allen Umständen, worunter die Versuche angestellt sind, im diffusen Lichte und in der gewöhnlichen Temperatur eine Uebereinstimmung in der Gewichtszunahme ist, welche sich um 10 pCt. bewegt, während nach darauf folgendem Erwärmen bei 80° ungefähr 2 pCt. davon entweicht und ungefähr 7 — 8 pCt. zurückbleibt.

Mohnöl und Nussöl mit Bleioxyd.

Ueber die Gewichtszunahme von Mohnöl und Nussöl beim Oxydiren in der Luft in gewöhnlicher Temperatur habe ich nicht viel Versuche angestellt. Beide trocknen schnell, sind sie aber ungekocht, so bleiben sie, nachdem sie trocken sind, lange etwas klebrig, wegen der darin in grosser Menge enthaltenen Fette anderer Art.

Um beide Oele recht activ zu machen, habe ich sie mit ein wenig Bleioxyd bei 100° digerirt. Die Versuche wurden im November angestellt und bei diffusem Lichte in einem Zimmer fortgesetzt, worin jeden Tag 8 Stunden ein Kachelofen brannte. Da nun jeden

Tag 16 Stunden die Temperatur des Zimmers niedriger war; die Sommertemperatur, worin die meisten Versuche mit L vorgenommen waren, so kann hierdurch eine Verzögerung für Prozess bei Mohnöl und Nussöl entstanden sein.

Am 19. November wurden auf Blechkapseln von 220 □ Cer Oberfläche frisch bereitetes Mohnöl und Nussöl (nicht frisch) etwas Bleioxyd in einem Wasserbade 3 Stunden erwärmt. Mohnöl hatte 4,6 pCt., das Nussöl 6,4 pCt. Bleioxyd erhalten.

	Mohnöl mit Bleioxyd	Nussöl mit Bleioxyd
19. November	3,862	4,760
21. „	0,244 +	0,172 +
22. „	0,046	0,069
23. „	0,018	0,024
24. „	0,005	0,007
25. „	0,002	0,011
26. „	0,000	0,004
28. „	0,007	0,014
29. k	0,003	0,004
30. „	0,000	0,007
1. December	0,013 —	0,012 —
2. „	0,001 —	0,004 +
3. „	0,001 +	0,004 +
5. „	0,005 —	0,007 —
6. „	0,002 —	0,004 —
7. „	0,006 —	0,004 +
8. „	0,000	0,001 —
10. „	0,000	0,001 +
12. „	0,000	0,000
13. „	0,001 —	0,006 —
14. „	0,002 —	0,004 —
15. „	0,001 —	0,001 —
19. „	0,002 —	0,002 +
21. „	0,004 +	0,010 +
22. „	0,005 —	0,006 —
23. „	0,003 —	0,003
24. „	0,002 +	0,002 —
	+ 0,332	+ 0,340
	— 0,041	— 0,043
	+ 0,291	+ 0,297
	+ 7,5 pCt.	+ 6,2 pCt.

Dies Resultat ist ein ganz anderes, als das von Leinöl mit Bleioxyd erhaltene, auch ein ganz anderes, als von Mohnöl und Nussöl, ohne mit Bleioxyd erwärmt zu sein, bloss der Luft ausgesetzt. Vielleicht hat die niedrigere Temperatur bei den letzten Versuchen den Prozess verzögert.

Leinöl in dicken Lagen und Farben in Massen.

Es blieben noch einige Punkte zu behandeln übrig.

Die Oxydation des Oels hängt von der Oberfläche und also von der Dünne der Lage ab. Deshalb streicht man dünn und mehrmals an. Beim Streichen sogenannten gekochten Leinöls sind dünne Lagen, wie wir oben gesehen, nach drei Tagen, selbst in unsern Gegenden im April, hinlänglich trocken, um darüber zu streichen.

Die Lage, welche an der Oberfläche gebildet, wenn dick gestrichen wird, schliesst die Luft sehr ab, welches schon früher angedeutet wurde. Das Folgende beweisst dies hinreichend.

In porzellanene Tiegel von ungefähr 6 □ Centim. Weite wurden folgende Stoffe im Sandbade 2 Stunden erwärmt. Diese Tiegel wurden mit ihrem Inhalte in diffuses Licht gestellt und dann und wann gewogen.

2. April	Leinöl allein	Leinöl mit 0,239 Eisenoxyd	Leinöl mit 0,372 Bleiweiss	Leinöl mit 0,206 schwefelsaures Zink	Leinöl mit 0,438 essigsaures Blei
	5,650	5,647	5,905	5.510	3,956
ein Erhitzen verloren	0,232	0,355	0,603	0,206	0,688
	5,418	5,292	5,302	5,304	3,268
23. Juli Zugenommen an Gewicht	0,192	0,049	0,169	0,051	0,039.

Die höchste Gewichtszunahme ist 3 pCt. und zwar beim Bleiweiss. Noch besser ersieht man den Einfluss der Luft aus folgenden Versuchen.

Von demselben früher gebrauchten Leinöl (welches 2,6 pCt. Bleioxyd enthält) wurde ein Theil mit Kreide, ein anderer mit Bleioxyd und Mennige, zu sogenanntem Kitt vermischt, zu Boli geknetet. Der von Kreide hatte 25 mm. Diameter, der von Bleioxyd mit Mennige 60 mm. Diameter und 5 mm. Dicke, sie wurden auf Glasplatten gebracht und in diffuses Licht gestellt.

2. April	Gekochtes Leinöl 3,415 Kreide 21,392	Gekochtes Leinöl 4,594 Bleioxyd 31,750 Mennige 34,314
3. April	0,004	0,008
4. „	0.003 [1]	0,002 [2]
5. „	0,005 —	nichts
7. „	0,008 —	0,006 —
11. „	nichts	nichts
16. „	0,006 —	nichts
22. „	nichts	0,003 +
26. „	nichts	nichts
30. „	nichts	nichts [3]
21. Mai	nichts [4]	0,015 +
11. Juni	0,003 +	0,016 +
23. Juli	0,019 + [5]	0,012 + [6]
	+ 0,029	0,056
	— 0,019	0,006
	+ 0,010	0,050
	+ 0,3 pCt.	1,1 pCt.

Wie wurden diese Substanzen hart? Von der Stockfarbe (Kreidemischung) ist es bekannt, dass sie erst nach vielen Monaten hart wird, von dem Bleikitt, dass er sehr hart wird.

Oxydation durch die Luft, wie bei den dünnen Lagen, kann nicht stattfinden, dann müssten Gewichtszunahmen vorfallen, wie in allen früheren Versuchen.

Bei der Kreide kommen überdies andere Umstände vor, als beim Bleioxyd und der Mennige.

Von der Mennige ist es gewiss, dass von den $Pb_4 O_5$ ein Theil von einem Aequivalent O an das Linolein abgegeben wird; dass dadurch in der That Oxydation hervorgebracht wird und dass die Säuren, (Kohlensäure Essigsäure, Ameisensäure, oder hier Acronsäure oder Glycerinsäure) durch Pb O gebunden werden, so dass unter

1) Auswendig fest, inwendig weich.
2) Auswendig mit einer festen Lage bedeckt, inwendig weich.
3) Auswendig hart.
4) Inwendig weich.
5) Inwendig trocken, bröcklig beim Zerbrechen.
6) Durchschnitten inwendig weich.

der Oberfläche theils dasselbe durch den O des Pb_4 O_5 stattfindet, wie an der Oberfläche durch den Sauerstoff der Luft. Letzteres giebt dann die kleinen Gewichtsdifferenzen, welche wir gesehen haben. Ersteres kann keine Gewichtsdifferenz geben, wenn die gebildeten Säuren durch Pb O gebunden werden.

Bei der Kreide kann diese Interpretation nicht gelten. Das Festwerden ist hier viel geringer, als beim Bleioxyd und der Mennige und die Producte sind, hieraus bereits sichtbar, von ganz anderer Art. Es findet aber doch ein gewisses Festwerden statt; Stockfarbe von Kreide ist nach 3½ Monat anders, als kurz nach der Bereitung, aber nach 10 Monaten fand ich sie noch nicht hart.

Guter Stockfarbe setzt man denn auch stets etwas Bleioxyd zu, welche ich indess nicht studirt habe.

Um hier jedoch einige Kenntniss von dem Prozess zu erhalten, habe ich die beiden Gegenstände behandelt.

Der Mennigekitt mit Alkohol übergossen und zwar 10 Monate nach der Bereitung desselben, wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Im Alkohol war eine ansehnliche Quantität Linoxysäure aufgelöst. Es hat also Verseifung stattgefunden, Bildung von Linoleinsäure, Oxydation und schliesslich Bildung von weissem linoxysaurem Blei.

Die Kreide-Stockfarbe wurde mit Essigsäure in der Wärme behandelt. Unter Entwicklung vieler Kohlensäure blieb eine Substanz zurück, wovon nur ein kleiner Theil in Alkohol löslich war, die Hauptsubstanz war weisses Linoxyn. Hier hatte also keine Verseifung stattgefunden, aber Oxydation des Leinöls, sowie bei dem unvermischten Leinöl geschieht.

In beiden Fällen fand also Oxydation statt. Bei der Mennige kann diese den Sauerstoff gegeben haben und kann der Glycerin-Aether durch den Sauerstoff der Mennige Acronsäure oder Glycerinsäure gebildet haben. Alle gebildeten Säuren können mit Pb O verbunden sein. Dann ist der Prozess des Erhärtens hier erklärt, während doch beinahe keine Gewichtsvermehrung entstanden.

Bei der Kreide kann allein der zugetretene Sauerstoff aus der Luft gekommen sein. Dass auch keine nennenswerthe Gewichtsvermehrung stattgefunden hat, kann allein davon abgeleitet werden, dass auch Kohlensäure der Kreide entbunden, und dass darin — zufällig in unserem Gemenge — eine gewissse Compensation für die Gewichtszunahme bestand.

Gründlicher habe ich diesen Gegenstand nicht untersucht,

stehe aber allein für die Anwesenheit der weissen Linoxysäure in dem Bleikitt, und weissem Lionoxyn in der Kreide-Stockfarbe ein.

Zum Schlusse habe ich noch zu bemerken, dass ich das Anhydrid von Leinölsäure nicht auf sein Vermögen, aus der Luft Sauerstoff auf- oder nicht aufzunehmen untersucht habe. Ich vermuthe, dass es dies thut, zuerst, weil es mit der Zeit härter wird, zum anderen wegen der Eigenschaft, welche Seite 85 und 67 angegeben wurde.

Technischer Theil.

Es kann meine Absicht nicht sein, die ganze Technik der elfarben zu besprechen. Es wäre nutzlos, theils auch anmassend, ier etwas anderes zu behandeln, als was chemische Aufklärung edarf oder jetzt zulässt.

Ich beginne mit:

Der Zubereitung der austrocknenden Oele.

Wir haben durch Wägung bestimmt, dass die austrocknenden le einige Tage bedürfen, ehe sie zu trocknen beginnen, dass ferner im Sommer nach 14 Tagen und im Winter nach längerer it noch nicht trocken sind d. h. beim Berühren nicht mehr kleben er abfärben. Deshalb sind alle austrocknenden Oele für die lerkunst und das Anstreichen unbrauchbar, so fern sie nicht t dazu zubereitet werden.

Die Zubereitung nun geschieht auf sehr verschiedene Weise. lessen fragt es sich, was man von den Oelen verlangt. In die- Beziehung herrscht eine vollständige Verwirrung, was die grosse zahl von Vorschriften beweisen.

Gewöhnlich begnügt man sich beim gewöhnlichen Anstreichen t der Forderung des schnellen Trocknens. Aber schnell d gut trocknen, sind zwei Sachen.

Es ist unmöglich, durch ganz auseinanderlaufende Bearbeitun- oder Zusätze sehr verschiedener Art, dasselbe Product zu alten. Und dies erwartet man doch.

Ich kenne hier keine bessere Methode, um zu erklären, was ht oder unrecht in der Technik beim Zubereiten der Oele ge- ieht, als einige Hauptvorschriften zu prüfen und festzustellen, lche Veränderungen die Oele erleiden. Dadurch wird man fest- llen können, was zweckmässig und was schädlich und nutzlos ist.

Zuerst muss ich bemerken, dass die Zubereitung ausläuft auf:

A) auf das Freiwerden eines Theils von Leinölsäure und andern

Fettsäuren des Oels, oder, wenn zugleich Basen anwesend sind, auf:

B) die Bildung von Pflaster der Fettsäuren; oder auf
C) die Bildung des Anhydrid der Leinölsäure; oder auf
D) das Zusammen-Auftreten von zwei oder drei dieser Prozesse; endlich auf
E) das farblos werden des Oeles und im allgemeinen auf das Reinigen.

Im Folgenden werde ich anführen, was hier zu unterscheiden ist. Ohne Zubereitung giebt jedes austrocknende Oel, aber langsamer das lederartige Linoxyn und freie fette Säuren, welche beim Zubereiten des Oels auch immer in grösserer oder geringerer Menge gebildet werden.

Altes Leinöl.

Die Anstreicher halten viel auf altes Leinöl, da es beim Kochen viel schneller in ein gut austrocknendes Oel verändert wird.

Wenn Leinöl in hölzernen Gefässen oder in andern Gefässen aufbewahrt wird, dass einige Luft zutreten kann, so wird aus der Luft binnen einigen Tagen an der Oberfläche des Oels Sauerstoff aufgenommen, es bildet sich ein Häutchen an der Oberfläche und wenn auch die Luft über dem Oele erneuert wird, so bleibt das unter demselben befindliche Oel lange flüssig.

Die Anstreicher bewahren ihre Farben mit einer Lage Wasser bedeckt auf, um der Entstehung oder der Verdickung dieses Häutchens vorzubeugen.

Was altes Leinöl besser macht, um ein gutes trocknendes Oel davon zu erhalten, als neues Oel, ist also keine Folge von Oxydation, denn auch in ganz gefüllten und hermetisch geschlossenen Gefässen wird Oel mit jedem Jahre besser für die Farbe.

Wir haben gesehen, dass die Bestandtheile des Linoleins sehr lose zusammenhängen. $C_6 H_5 O_3$ wird äusserst leicht von der Luft oxydirt, es muss also hier mit dem Anhydrid, der Leinölsäure ($C_{32} H_{27} O_3$) wenig Zusammenhang stattfinden.

Viele organische Stoffe gehen unter, ohne dass sogenannte äussere Einflüsse darauf wirken. Der Untergang des Leinöls beginnt mit der Entwicklung der Gruppe $C_6 H_5 O_3$ und wenn dies eingetreten, dann hat die Oxydation von ($C_6 H_5 O_3$) unmittelbar angefangen, sobald Sauerstoff zutritt. $C_{32} H_{27} O_3$ wird dann frei und das Oel trocknet, Linoxyn $C_{32} H_{27} O_{11}$ bildend.

Auf der einen Erscheinung, auf der Entwicklung von $C_6 H_5 O_2$ beruhen viele Operationen, welche Leinöl zu einem (nicht nach einigen Tagen, sondern soglcich) mehr oder weniger trocknenden Oele machen.

Wenn zur Zeit Trennung von den leinölsauren Glyceriden entsteht, wird etwas anderes gebildet, als durch Erhitzen des Oels. In der Zeit wird kein Anhydrid von Leinölsäure frei $C_{32} H_{27} O_3$ wie beim Kochen (C) es wird aber Linoleinsäure frei (A).

Altes Oel ist daher etwas anders als gekochtes Oel. Altes Oel kann sehr bequem Metallbasen aufnehmen, entbehrt aber, was gekochtes Oel mehr oder weniger aufgelöst enthält, die caoutschoucartige Substanz, welche gekochtes Leinöl so tauglich macht.

Altes Leinöl hat auch die fetten Säuren der übrigen Glyceride mehr oder weniger frei und heisst dann theilweise versäuert (das Oel ist dadurch ranzig geworden. Gekochtes Leinöl hat die fetten Säuren dieser Glyceride durch das Kochen zum Theil verloren.

Bei altem Leinöl ist es also Hauptsache: Anwesenheit eines grössern oder kleinern Theils frei gewordener fetter Säuren in Form von Hydraten und ein loser Zusammenhang des Ganzen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass altes Leinöl als Farbe gebraucht d. h. in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt und getrocknet, eine Lage von Linoxysäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und oxydirte Elainsäure vermischt mit Linoxyn geben muss.

Ferner, dass altes Leinöl für sich selbst also mehr oder weniger trocknend ist, vor allem aber, dass es fähig ist, um mit Basen Pflaster zu bilden. Die Pflasterbildung geht also um so rascher vor sich, je älter das Oel ist.

Es wurde mitgetheilt,[1]) dass ein vier Jahr altes Leinöl ohne irgend welchen Zusatz oder Bearbeitung ausgestrichen, in 3 Tagen trocken war. Wird das Oel mit 1 pCt. Kalkhydrat ohne Erwärmung gemischt und geschüttelt und dies zwei Tage zusammen in Berührung gelassen, so trocknet es ausgestrichen, in 24 Stunden.

Frisches Leinöl, selbst mit Kalk gekocht, wird dadurch nicht schnell trocknend.

An der Luft bilden alle Seifen von Leinölsäure harte, trockne Linoxate. Jedenfalls ist es keine practische Methode, Leinöl durch Kalk zu verseifen, da alle Linoleate von Alkalien und alkalischen Erden an der Luft leicht rothe Linoxate geben.

1) Polyt. Centralblatt 1856. S. 452.

Dass altes Leinöl in 3 Tagen trocken werden könnte, d. h. keinen Fettfleck mehr geben und auch nicht klebrig sein soll, muss ich leugnen. Es streitet dies gegen die Kenntniss, welche wir vom Leinöl erhalten haben. Altes Leinöl, wenn es nämlich nicht durch zu viel Berührung mit der Luft alt geworden ist, enthält entweder freie oder gebundene Linoleinsäure und diese trocknet sehr langsam.

Bezeichnet altes Leinöl, ein Oel mit viel Luft bereits in Berührung gewesen, so hat man theilweise getrocknetes Leinöl.

Gekochtes Leinöl.

Das Kochen von Leinöl macht mehr oder weniger Glycerin-Aether frei. Die Veränderungen, welche Palmitin, Myristin und Elain dabei erleiden, sind schon früher besprochen. Die Zeit befördert die Trennung, Licht und eine Temperatur von 80° ebenfalls. Es ist erklärlich, dass das Kochen die Trennung sicher einleiten, befördern und endlich beendigen muss unter Zurücklassung von viel oder wenig Linoleinsäure.

Durch Kochen wird dann jedes trocknende Oel mit einem grössern trocknenden Vermögen ausgerüstet und wie es scheint um so grösser, je länger man bei höherer Temperatur kocht, so dass man für gewisse Zwecke schliesslich das kochende Oel in Brand gerathen lässt und dies einige Zeit fortsetzt, um den Einfluss des Kochens so stark als möglich aufzuführen.

Hier gewahrt man aber drei Sachen. Alles, was in gekochtem Leinöl vom Anhydrid der Leinölsäure vorkommt, braucht nicht zu trocknen; es ist trocken und elastisch und es kann nicht mehr trocknen. Alles was von freigewordener Linoleinsäure darin vorkommt, wird später als Farbe zu Linoxysäure, welche sehr langsam trocknet. Alles was noch von unverändertem Linolein darin gefunden wird, trocknet später zu Linoxyn.

Ersteres giebt eine elastisch caoutchoucartige, die zweite eine terpentinartige, das dritte eine lederartige Lage.

Kürzer oder länger, schwächer oder stärker gekochtes Leinöl ist also als Material für Farbe sehr verschieden.

Gekochtes Leinöl ist dann in der Hauptsache mehr oder weniger getrenntes Linolein, das Anhydrid von Leinölsäure enthaltend, übrigens Glycerin-Aether in dem unzerlegten Linolein lose verbunden. Gekochtes Leinöl hat überdies mehr oder weniger Elain, Palmitin,

Myristin verloren, nachdem das Kochen länger oder kürzer gedauert hat.

Stark gekochtes Leinöl hat ganz und gar die Eigenschaft verloren, einen Fettfleck zu geben. Es heisst Buchdruckerschwärze.

Buchdruckerschwärze ist Leinöl (in Frankreich auch Nussöl) so lange gekocht, bis es in Drähte gezogen werden kann, sehr klebrig ist und auf Papier keine Fettflecken mehr geben kann. Man kocht dazu das Oel in Gefässen, die bedeckt werden, so dass die Dämpfe entweder zwischen den Rändern des Deckels entweichen, oder durch das offene Ende einer Röhre, die auf einen birnförmigen Deckel angebracht ist. Man kann die entweichenden Dämpfe verbrennen oder nicht; das Verbrennen dieses Dampfes hat hier allein Beziehung auf die Entfernung der geruchgebenden Stoffe, nicht auf die Bereitung der Buchdruckerschwärze. Die Hauptsache ist hier Erhitzen des Oels, unter Abschluss der Luft, Trennung des Linoleins in Linoleinsäure und Glycerin-Aether, abdestilliren des flüchtigen, Acrolein und der andern genannten Producte, Verkohlen und Schwarzwerden eines Theils des Zurückbleibenden und Bildung eines elastischen Stoffes, welcher mit Kohle vermischt, die zurückbleibende Masse bildet, hauptsächlich Anhydrid von Leinölsäure.

Den Zusatz von Brod und Zwiebeln während des Kochens nennt Schubarth[1]) „abenteuerlich“ sicher mit Recht.

Das Kochen dauert bei grösserer Menge einige Stunden und aus Erfahrung kennt man an der Art der dicken, aschgrauen entweichenden Dämpfen, ob das Kochen lange genug fortgesetzt ist. Der Gewichtsverlust beim Oele beträgt 2 pCt., wenn man diesen Dampf durch eine Röhre leitet. Und von 10—12 pCt., wenn man diesen Dampf anzündet und in offenen Gefässen das Oel brennt.[2]) Das erste ist sicher unrichtig: Leinöl in einer Retorte unter dem Kochen erhitzt, so dass es noch dünnflüssig blieb, verlor 4 pCt.

Der Verlust beim Kochen des Oels ist für die Kenntniss der Entstehung der elastischen Substanz von Gewicht.[3]) Diese wird nicht so gebildet, dass Sauerstoff aus der Luft dazu nöthig

---

1) Techn. Chemie Bd. 3 S. 423.

2) Schubarth, dasselbst.

3) Dass von Leinöl mehr als 20 pCt. bei gelinder Erhitzung ausgetrieben werden kann, haben wir früher angegeben.

wäre, sie entsteht aus der Zerlegung der Bestandtheile des Leinöls. Dann ist es aber auch deutlich, dass mehr als 2 pCt. Verlust durch das Leinöl erlitten werden muss, wenn Druckerschwärze entsteht.

Die Hitze des kochenden Leinöls wird auf 310—320° gesetzt aber schnell steigt sie höher und höher, nachdem der Inhalt im Gefäss zäher wird.

Gehlen[1]) hatte damals angerathen, dem kochenden Oel allmälig etwas Wasser zuzusetzen, wobei das Wasser zerlegt, der Wasserstoff ausgetrieben und der Sauerstoff des Wassers das kochende Oel oxydiren soll. Wegen der bei der Operation entstehenden Gefahr ist aber die Methode ausser Gebrauch gekommen.

Das so gekochte Oel wird dann mit Kienruss innig vermischt zur erforderlichen Consistenz gebracht, um Druckerschwärze davon herzustellen.[2]) Wir sehen, dass die beim Kochen des Oels entstandene Druckerschwärze hauptsächlich aus dem Anhydrid der Leinölsäure vermischt mit Kohle besteht. Ein Theil des Oels ist dabei vollständig zerlegt worden. Alles Palmitin, Myristin und Elain sind beinahe zerlegt und ihre Bestandtheile verflüchtigt. Die Masse Acrolein, welche beim Kochen entwickelt wird, wird durch den Hauptbestandtheil des Leinöls Linolein geliefert.

Hinsichtlich der Bereitung des sogenannten gekochten Leinöls bestehen wieder unrichtige Ansichten. Ohne einigen Zusatz und wenn die Luft nicht zutreten kann und also keine Oxydation stattfindet, erreicht man nichts, denn das Oel wird nicht trocknend.

Kocht man aber Leinöl in einem offenen Gefässe, so erzeugt man eine Bewegung in der Flüssigkeit, erneuert also die Contactpunkte zwischen Oel und Luft, wodurch man in 2—3 Stunden ein schnell trocknendes Oel herstellen kann. (A und C).

Die Darsteller von gekochtem Leinöl beschränken sich nicht darauf. Was man gekochtes Leinöl des Handels nennt, enthält gewöhnlich 2—3 pCt. Bleioxyd. Man mischt dem Oele Mennige und Bleiglätte zu und kocht dasselbe, um das Oel stärker und schneller trocknend zu machen (A. B. C.) Dies ist das, was man gewöhnlich gekochtes Leinöl nennt.

Durch das Bleioxyd wird das Linolein theilweise verseift, d. h. Glycerin-Aether wird theilweise freigemacht und verflüchtigt, die

---

[1]) Schubarth, Technische Chemie.

[2]) Daselbst.

Oxydation wird eingeleitet, sobald solches Bleioxyd haltende Oel der Luft ausgesetzt wird.

Wir wollen mit einer Vorschrift, aus der Praxis genommen, beginnen. Nach Braacx wird gekochtes Leinöl aus 28 Theilen Leinöl, 0,4 Theile Mennige, 0,4 Theile Goldglätte, 0,2 Theile Umbra angefertigt. D. h. 100 Theile Oel erhalten 1,43 Mennige, 1,43 Goldglätte und 0,71 Umbra. Dies giebt also an die Bleioxyde zusammen 2,86 pCt. Es wird aber von dem Oele so viel verkocht, dass nur 27 Theile zurückbleiben, d. h. also 28 + 0,4 + 0,4 + 0,2 = 29 werden 27. Also verkocht man von 28 Theilen Oel 2, d. h. auf 100 Theile verkocht man 7,1.

Dies gekochte Oel enthält also beinahe 3 pCt. Bleioxyd. Wozu eigentlich der Umbra dienen soll, weiss man nicht, wenn nicht die trocknende Eigenschaft desselben im Manganoxyduloxyd liegt, welches der Umbra enthält. Dadurch wird beim Kochen etwas Leinölsäure frei und in Bewegung gebracht und hierdurch das Trocknen befördert. Dass dies aber durch etwas Mennige eher erreicht wird, ist sehr wahrscheinlich.[1])

Die Mennige soll Sauerstoff abgeben und die Trennungen einleiten und zwar durch Unterstützung des Sauerstoffs der Luft. Alsdann von einem Theile Sauerstoff befreit, soll die Mennige mit der Goldglätte aufgelöst werden und für einen kleinen Theil das Leinöl verseifen. Das Verseifen soll sich zuerst auf das Linolein werfen, so dass — indem Bleioxyd 31,4 pCt. Leinölsäure erfordert — eine Menge von 10 Theilen leinölsaures Blei in 100 Theilen dieses gekochten Leinöls vorkommen soll.

Digerirt man Leinöl im Wasserbade mit Mennige oder Bleioxyd und filtrirt das Oel ab, so findet man viel Blei im Oel. Die Menge des Bleioxyds nimmt zu, wenn man kocht. Ohne Wasser kann man durch Mennige oder Bleioxyd das Oel mittelst Kochens verseifen und durch Mennige demselben auch Sauerstoff anbieten.

Gut gekocktes Leinöl nach der Vorschrift bereitet ist helle und enthält also wohl eine Bleiseife, aber kein fein vertheiltes Bleioxyd. Beim Kochen von Leinöl nach der Vorschrift schäumt

---

[1]) Man entdeckt Mangan in Umbra leicht, wenn man auf ein Platinblech einige Körnchen mit Kali erhitzt. Ist Mangan darin, so entsteht grünes mangansaures Kali. Mir scheint, dass man in spätern Jahren aus dem Mangangehalte des Umbras den Gebrauch des borsauren Manganoxyduls abgeleitet hat, ferner den Braunstein als Mittel zum Trocknen des Oels.

man ab und durch das Schäumen kann mit dem Umbra auch ein wenig Bleioxyd weggenommen werden, so dass die Menge Bleioxyd als Seife in das Oel aufgenommen, nach der Vorschrift etwas unter 3 pCt. bleiben kann.

Nach Fontenelle[1]) gebraucht man 6—8 pCt. Bleioxyd bei der Bereitung des gekochten Leinöls. Wenn der grösste Theil des Bleioxyds hier nicht durch das Schäumen beim Kochen entfernt wird, würde die Farbe wohl zu hart werden, da es zu viel linoleinsaures Bleioxyd bildet, welches bröcklich ist.

Aus der Bereitung des gekochten Leinöls unter Einfluss von Bleioxyd oder einer andern Bleiverbindung geht hervor:

Dass essigsaures Blei hier eigentlich kein nützliches Mittel ist.

Dass Bleioxyd weniger gut ist, als Mennige.

Dass Mennige zwei Dienste verrichtet, nämlich die Oxydation einleitet und einen kleinen Theil leinölsaures Blei bildet, wodurch die Farbe mehr Härte erhält.

Dass Umbra den vorletzten Dienst erfüllt, den letzten nicht erfüllen kann.

Das nach Vorschrift von Braacx bereitete, oder jedes andere gekochte Leinöl ist mehr oder weniger roth von eingemengten linoxysaurem Blei. Durch das directe Sonnenlicht kann solches gefärbte gekochte Oel gebleicht, selbst farblos gemacht werden, welches für die Malerei von grossem Vortheil ist.

Dass wirklich in mit Bleioxyd oder Mennige an der Luft gekochten Leinöls Linoxysäure vorkommt, davon kann man sich leicht überzeugen. Mit Kali verseift man solches Oel leicht, und die Seifenlösung wird dabei blutroth von rother Linoxysäure, welche hierbei in grosser Menge aus der weissen gebildet wird.

Chevreul[2]) glaubt, dass die austrocknende Eigenschaft des Leinöls sowohl durch einfache Vermischung mit Bleiweiss und durch Zinkweiss erhöht wird. Ein Siccativ, bestehend aus Leinöl, mit Bleiglätte oder Braunstein behandelt, erhöhet die trocknende Eigenschaft noch mehr. Ein solches Siccativ hat aber nach Chevreul keinen grosssen Werth, nur für die unterste Farbelage kann es nützen. Er sagt: Bleiweiss und Zinkweiss sind Siccative, welche zu gebrauchen, wenn Luft, Licht und Wärme zutreten und wo weisse Farben nöthig sind oder die gefärbten Sic-

---

[1]) Handbuch der Oelfabrikation von Knacker. Weimar 1864. S. 103.

[2]) Dinglers Journ. Bd. 147. S. 370.

cative hindern, gebrauche man eines von beiden. Mit basisch kohlensaurem Zinkoxyd kann man der Farbe Consistenz geben.

Das Kochen von Leinöl mit Metalloxyden, wie es durchweg geschieht, ist nach Chevreul nachtheilig, weil man ein gefärbtes Product erhält, abgesehen vom verlorenem Brennmaterial.

Er fand:

1) dass wenn man Leinöl 8 Stunden einer Temperatur von 79° aussetzt, das trocknende Vermögen des Oels sehr erhöht wird,
2) dass, wenn man bei solchem Oel Braunstein mischt, die trocknende Eigenschaft vollkommen ist,
3) dass man 15 Theile Metalloxyd auf 100 Theile Oel gebraucht und dasselbe 3 Stunden lang auf der Temperatur erhalten muss, welche gewöhnlich durch die Farbenbereiter angewendet wird. (?)

Ich habe gegen die Mittheilungen von Chevreul mancherlei Einwendungen.

1. Ist es unrichtig, dass, wenn man 8 Stunden Leinöl bei 70° erwärmt, dadurch ein gut trocknendes Oel erhält. Das Gegentheil habe ich bewiesen. Die Luft muss zutreten und da dies allein in dünnen Lagen möglich ist, so ist das von Chevreul Angeführte practisch unausführbar. Ich wiederhole es, Leinöl in Masse erhitzt, selbst 10 Stunden bis zu 100° dauernd ist nicht besonders trocken geworden. Chevreul wird einen Versuch mit einer dünnen Lage genommen haben, welche er an der Luft erhitzte, und ist dadurch in den Irrthum verfallen, dass eine Erhitzung des Oels in Masse bei 70° hinreichend sei.

2. Ist Zinkweiss d. i. Zinkoxyd kein Mittel, das Trocknen stark zu befördern, noch weniger Eisenoxyd. Dies ersieht man vollständig aus den gemeldeten Versuchen. Es ist ganz gleich, ob man Zinkoxyd zu gekocktem Leinöl (frei von Bleioxyd) zusetzt oder nicht, es ist für das Trocknen ganz gleich. Bleioxyd und Mennige wirken hingegen kräftig. Sie müssen indessen gelinde mit Leinöl erwärmt werden, dann ist Kochen unnöthig.

Ueber die Menge Metalloxyd, welche das Trocknen am stärksten befördert, habe ich eine ganz andere Erfahrung wie Chevreul. 15 Theile Metalloxyd sollen nach ihm auf 100 Theile Oel erforderlich sein, um das stärkste trocknende Oel zu geben.

Die auf Seite 153 angeführten Versuche sind hiermit im vollkommenen Widerspruche. Wie viel Metalloxyd gefordert wird, um

die beste Farbe zu erhalten, wird später berichtet. Bei kleinen Quantitäten Oel ist eine kleine Quantität Bleioxyd hinreichend.

Nach Webster[1]) ist die Behandlung von Leinöl und andern trocknenden Oelen in der Hitze unter freiem Zutritt der Luft unnöthig, ja schädlich. Nach ihm erhält man dieselben Resultate, wenn man die Luft abschliesst, aber erhitzten Dampf anwendet. Auf diese Weise erhält man auch kein gefärbtes Product.

Diese Methode setzt voraus, dass durch die Hitze in Leinöl etwas unactiv gemacht oder verflüchtigt wird, welches beim Trocknen hindert, und schliesst aus, dass Sauerstoff der Luft zum Trocknen nöthig ist.

Auf Grund meiner gemachten Erfahrung muss ich das, was Webster berichtet, bestreiten. Zutritt von Sauerstoff ist nöthig.

Die Sache ändert sich aber, wenn man Bleioxyd mit dem Oele vermischt. Man kann auf einem Wasserbade frisches Leinöl mit Bleioxyd vermischt, erwärmen und man erhält ein schnell trocknendes Oel. Wenn Webster so gehandelt, so hat er Recht. Er hatte stets das Auge auf ein Oel gerichtet, das schnell trocknet, nicht aber auf eine gute Farbe, welches stets verwechselt wird.

Nach Binks kann man eine Leinölseife bereiten, wenn man viel Bleioxyd mit kocht. 2 — 5 Th. oder mehr davon bei 1000 Th. Leinöl gemischt und damit erwärmt, geben ein gut tocknendes Oel. Die Grundlage ist: Uebertragen der Wirksamkeit des Oels, welches in Bewegung ist, auf das beigemischte Leinöl.

Man erhält leinölsaures Bleioxyd wie bei Bereitung des Diachilonpflasters. Wenn ein solches Pflaster in kleinen Quantitäten durch Wärme in farblos gewordenen Leinöl aufgelöst das Oel trocknend macht, so würde das für die Malerei von grossem Nutzen sein.

Jedenfalls würde man dann aber doch das caoutchoucartige Anhydrid von Leinölsäure nur für einen kleinen Theil eingemengt haben, eine Substanz, welche die Farbe sehr verbessert und ohne welche man die beste Farbe nicht erhält. 2 — 5 Theile eines solchen Pflasters auf 1000 Theile Leinöl kommt mir viel zu wenig vor, auch nicht für den beabsichtigten Zweck entsprechend.

Leuchs schlug zur Bereitung stark trocknenden Leinöls statt Bleioxyd essigsaures Blei vor, welches schneller wirken sollte. Gebraucht man nach ihm einfaches Bleioxyd, welches man längere Zeit mit Leinöl in Berührung lässt, so erhält man einen guten

[1]) Polyt. Centralblatt 1855. S. 251.

Firniss. Ich kann dies nicht zugeben. Denn das Bleioxyd verändert gleich das Leinöl in einen trocknenden Firniss, nicht aber, wenn es mit Bleioxyd lange in Berührung bleibt. Bei Anwendung von essigsaurem Blei in der Wärme wird ein gut trocknendes Oel unter Austreibung von Essigsäure hergestellt.

Wenn man Leinöl mit neutralem essigsaurem Blei digerirt, so wird sogleich blaues Lacmuspapier, welches das Glas bedeckt hellroth. Ein starker Geruch von Essigsäure entwickelt sich dabei, Kocht man das Gemenge, so treibt man alle Essigsäure aus und erhält eine helle Solution, welche viel leinölsaures Blei enthält.

Setzt man essigsaures Blei zu kochendem Oel in Stelle von Bleioxyd, um in kurzer Zeit des Kochens ein gut trocknendes Oel zu erhalten, so hat man nach dem Trocknen, mehr linoxysaures Blei zu erwarten, aber weniger Anhydrid von Leinölsäure; also eine härtere Farbe, aber auch eine weniger elastische.

Fuchs hat rothes Quecksilber empfohlen welches ohne Erhitzung einen trocknenden Leinölfirniss bilden soll. Es wird nach ihm Quecksilbermetall abgeschieden.[1])

Es soll also hier durch das Quecksilberoxyd Sauerstoff an das Oel abgegeben werden, dadurch die Trennung eingeleitet werden ein Theil Linoleinsäure und Linoxysäure verändert und dadurch das Trocknen befördert werden.

Ich habe Leinöl einige Stunden auf einem Wasserbade mit rothem Quecksilberoxyd erwärmt, aber kein Quecksilbermetall war dabei frei geworden. Ganz anders war es, als ich das Quecksilberoxyd mit Leinöl bis zur Kochitze erwärmte. Dabei wurde das rothe Quecksilberoxyd schwarz. Das Oel wurde roth dabei. Es kann aber ein solch zubereitetes Oel nicht besser sein wie ein mit Bleioxyd zubereitetes. Es folgen 3 Versuche:

Ungekochtes Leinöl wurde mit rothem Quecksilberoxyd, ein anderer Theil mit Zinnsäure, ein dritter mit Antimonsäure $1/4$ Stunde bis beinahe zur Kochhitze erwärmt und zwar am 24. März. Den Oelen war ein Ueberschuss der Substanzen beigefügt. Die Zinnsäure war schwarz geworden, die Antimonsäure gelb, das rothe Quecksilberoxyd schwarz. Die filtrirten Oele — das von der Zinnsäure und Antimonsäure waren wenig gefärbt — wurden in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt. Ungekochtes Leinöl beginnt nach 12—16 Tagen zu trocknen. Die Oele gaben folgendes Resultat:

[1]) Schubarth, Techn. Chemie Bd. 3 S. 42.

Am 31. März waren alle 3 ohne Spur vom Trocknen.

Am 3. April waren die Oele von rothem Quecksilberoxyd und Antimonsäure ganz trocken; von Zinnsäure nicht im mindesten. Die Behandlung des Leinöls mit den beiden genannten Stoffen befördert also das Trocknen, mit Zinnsäure nicht. Ein schnelleres Trocknen wird aber nicht dadurch erreicht, denn es wird hier nur Linoxyn gebildet, weiter nichts.

Ich übergehe hier viele Vorschriften zur Bereitung eines stark trocknenden Oeles, will aber eine von Watin erwähnen, welche Bouvier angewendet.[1] Man bringe in einen ganz neuen und glasirten Topf ein Loth Silberglätte, gebranntes Bleiweiss ein Loth, Umbra ein Loth, Talk oder Marienglas ein Loth (Talk ist ein Magnesia silicat und Marienglas ist schwefelsaurer Kalk also Gyps in einer gewissen Form, beide nutzlos) im Ganzen auf ein Pfund Leinöl vier Loth dieser Ingredienzien. Dies lässt man bei einem gelinden und gleichmässigen Feuer kochen, damit das Oel nicht schwarz wird. Wenn es aufwallt, muss man es abschäumen. Fängt der Schaum an, nachzulassen und wird es braun, so hat das Oel genug gekocht und ist vom Fett befreit. Die Ingredienzien, die alsdann zum Theil ganz ausgeartet sind, lassen einen Bodensatz zurück, in welchem sich eine Portion der schleimigen Materie des Oels befindet, die sich mit den Ingredienzien zu einer Art Pflaster vereinigt hat. Dieses so zubereitete und von allen Fetten befreite Oel lässt man ruhig stehen, es wird während der Zeit der Ruhe immer klarer. Je älter es wird, desto besser ist es; und so wird es zum Gebrauche aufbewahrt.

Bouviers Autorität ist eine wichtige, er erklärt diese Vorschrift für sehr gut. Ein neuer Topf ist dabei aber nicht nöthig, wenn derselbe nur gut gereinigt ist. Bleioxyd oder Silberglätte, gebranntes Bleiweiss ist hinreichend. Umbra kann nur wegen des Mangans nützlich sein; Magnesiasilicat oder schwefelsaurer Kalk sind beide indifferent.

Alle indifferenten, im Oele unlöslichen Pulver, welche man nach vielen Vorschriften beim Kochen des Oels anwendet, können bei trübem Oele den Vortheil haben, dass sie beim Schäumen oder später beim Sinken die trüben Theile des Oels mitführen und also leichter zu entfernen sind. Bei hellern Oelen sind sie unnöthig.

---

[1]) Handbuch der Oelmalerei von Ehrhardt, Braunschweig 1861.

Von Fett kann man auf diese Weise Watin's das Oel nicht befreien.

Ein gutes trocknendes Oel wird auf folgende Weise bereitet. Man koche gelinde in Berührung mit der Luft gewöhnliches Leinöl mit 3 pCt. Mennige zwei Stunden lang, lasse absetzen, filtrire, bringe das so erhaltene Oel in grosse bleierne Gefässe, welche lose mit Glas gegen Staub bedeckt werden im Sommer an das helle Sonnenlicht, so dass die Luft erneuert werden kann. Ein solches Oel lässt nichts zu wünschen übrig und ist für die Malerei sehr zu empfehlen.

Ich habe kleine Mengen Leinöl allein, und Leinöl mit Mennige, Leinöl mit natürlichem rothen Eisenoxyd, mit Umbra und mit schwefelsaurem Zink zur selben Zeit, bei demselben Wärmegrade eine Stunde bis zur Kochhitze und dann auf Glas in dünne Lagen gebracht, der Luft am 17. März ausgesetzt.

18. März war kein einziges trocken.

20. März waren Mennige und Umbra trocken, die drei andern zeigten keine Spur vor Trockene

23. März waren letztere ebenfalls noch nicht trocken; Eisenoxyd entbehrt also die Eigenschaft, das Oel schnell zu trocknen; schwefelsaures Zink ebenso, es sei denn, dass man stärker und länger erhitzt.

Die Oellage von Umbra war nicht glatt eingetrocknet, die von Mennige ganz glatt, fest und zähe, was bei Umbra nicht der Fall war.

24. März Eisenoxyd fängt an zu trocknen.

25. März Eisenoxyd ist trocken.

30. März das reine Leinöl und schwefelsaures Zink beginnen zu trocknen.

Diese Versuche bedürfen keiner näheren Beleuchtung.

Das Kochen von Leinöl mit Basen oder Salzen bringt zuweilen Trennung und von vielen Substanzen Auflösung zu Stande.

Anders ist es bei Digestion, wie aus den Versuchen hervorgeht. Ich habe noch folgende hinzuzufügen, welche dazu dienen, die vielen Vorschriften, welche folgen, besser zu beurtheilen.

Ungekochtes Leinöl wurde mit einem kleinen Ueberschuss folgender Subsstanzen 4 Stunden im Wasserbade bei 100° digerirt und alsdann filtrirt.

1) Rothes Quecksilberoxyd. Keine Quecksilberreduction, das Oel weniger gefärbt. Spuren von Quecksilber im Oele aufgelöst.

2) Zinkoxyd. Das Oel beinahe farblos; Spuren von Zink aufgelöst.
3) Magnesia. Das Oel ein wenig entfärbt, keine Magnesia aufgelöst.
4) Schwefelsaures Zink. Das Oel ein wenig entfärbt; kein Zink im Oel aufgelöst, auch keine Schwefelsäure.
5) Grünspan. Das Oel hellgrün gefärbt, also Kupferoxyd aufgelöst.
6) Neutrales essigsaures Blei. Das Oel dick und roth; viel Blei aufgelöst.
7) Mennige. Ebenso.
8) Essigsaures Manganoxydul. Das Oel dick und roth, wie bei 6, 7, 8. Mangan aufgelöst.
9) Braunstein. Das Oel etwas grünlich gefärbt. Eine Spur Mangan im Oele aufgelöst.

Die so behandelten Oele wurden in dünne Lagen auf Glasplatten am 15. März gebracht.

Am 16. März habe ich folgendes gefunden:

Essigsaures Blei und Mennige ganz trocken; die Mennige sehr hart, dann folgt essigsaures Blei. Alle andern waren ohne Spuren vom Trocknen.

17. März. Essigsaures Manganoxydul ganz trocken; Grünspan fängt an zu trocknen.

18. März. Grünspan trocken.

20. Zinkoxyd beinahe trocken, die übrigen nieht.

22. März. Zinkoxyd ganz trocken.

23. März. Braunstein fängt an zu trocknen.

24. März. Braunstein ist trocken. Rothes Quecksilberoxyd beginnt zu trocknen.

25. März. Rothes Quecksilberoxyd ist trocken; Magnesia und schwefelsaures Zink sind noch ohne Spur von Trockene.

27. März sind beide trocken. Aber in 12 Tagen trocknet auch das einfache ungekochte Leinöl.

Hieraus kann man dann genug den bezüglichen Werth der angewandten Substanzen beurtheilen, wie sie als Siccativ wirken.

Bei Digestion bei 100° gewinnen die drei Bleiverbindungen. Aber in nur digerirten, also in nicht gekochten Oelen fehlt das Anhydrid der Leinölsäure, eine Substanz, welche wegen der elastischen Natur nicht anders als ausgezeichnet auf die Farbe einwirken knnn. Ein Siccativ kann dies nie thun.

Siccative nennt man Substanzen, welche die trocknende Eigenschaft der trocknenden Oele vergrössern. Eigentlich ist alles, was beim Erwärmen zugesetzt wird, um die trocknende Eigenschaft zu befördern, bereits Siccative; aber man versteht mehr darunter einen Zusatz, welcher kein Erwärmen erfordert.

In gewöhnlichem Leinöl liegt bereits das Vermögen, an der Luft fest zu werden, aber es bedarf dazu, selbst in dünnen Lagen, einer zu langen Zeit. Durch Erwärmen bei Berührung der Luft oder Zusatz gewisser Stoffe, wird das Leinöl schneller fest.

Nach Liebig[1]) ist im Leinöl ein ihm fremder Körper enthalten, welchen er einfach Schleim nennt, und wovon er annimmt, dass dieser das Trocknen des Oels verhindere. Er glaubt, dass durch die Zeit, das Erwärmen oder durch Zusatz eines Metalloxydes (Bleioxyd) der Schleim zerlegt oder entfernt wird und dass Trocknen des Oels möglich ist. Er verkennt also die Richtigkeit der Ansicht, dass durch das Aelterwerden, durch Erhitzen an der Luft oder durch ein Metalloxyd, theils Oxydation, theils Verseifung des Oels zu Stande kommt und also bereits ein Theil der Veränderung vollbracht wird, die später, nach dem Auftragen der Farbe in dünnen Lagen, stattfindet.

Liebig glaubt nun, die Entfernung einer solch schädlichen Substanz auf folgende Weise zu erreichen. Er vermischt in gewöhnlicher Temperatur ungekochtes Leinöl mit basisch essigsaurem Bleioxyd, schüttelt alles gut durch einander, lässt absetzen und filtrirt. Es wird ein weisser schleimiger (?) Körper abgeschieden und das klare Oel, welches 4—5 pCt. Bleioxyd enthält, ist so trocknend geworden, dass es in dünnen Lagen in 24 Stunden fest ist.

Dieser Versuch beweisst nicht, dass Entfernung des fremden Körpers der Grund des Festwerdens ist, denn wenn gleich auch wirklich fremde Körper entfernt sein mögen, so sind auch 4—5 pCt. Bleioxyd im Leinöl aufgenommen, dessen Wirkung nicht verkannt werden kann. Es ist eine Bleiseife gebildet worden.

Der folgende Versuch von Liebig beweisst wiederum nichts für seine Meinung. Er verseifte Leinöl durch Kali und schied die fetten Säuren durch Salzsäure ab. Es hatte sich $^1/_{10}$ eines weissen Körpers abgesetzt, welchen er für Palmitinsäure hielt. Der flüssige $^9/_{10}$ Theil trocknete an der Luft nicht schneller als Leinöl und gab nach Liebig mit Bleioxyd keine gut trocknende Farbe.

Wenn dieser Versuch wahr wäre, so würde er nur beweisen

1) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 33. S. 110.

dass die Oelsäure des Leinöls keine gut trocknende Eigenschaft hat, da das Leinöl mit Bleioxyd eine gut trocknende Farbe giebt. Durch das Verseifen mit Kali und beim Absetzen des $^1/_{10}$ Theils an festen Stoffen, war überflüssige Gelegenheit zur Zerstörung oder Entfernung der Substanz, die Liebig Schleim nennt. Desungeachtet hat die trocknende Eigenschaft nicht zugenommen.

Aus diesem Versuche Liebigs kann eher folgen, dass beim Verseifen eine Substanz aus Leinöl entfernt wird, die das Trocknen befördern kann. Aber was Liebig gesehen hat, ist auch nicht wahr. Leinölsäure nimmt sehr schnell Sauerstoff auf und wird dabei terpentinartig; aber Leinölsäure mit Bleioxyd trocknet sehr schnell zu einer harten zerbrechlichen Masse. Wenn er also sagt, dass verseiftes Leinöl und namentlich der $^1/_{10}$ flüssige Theil davon mit Bleioxyd keine gut trocknende Farbe giebt, ist unwahr. Eine solche Farbe ist nicht allein sehr schnell trocken, aber hart und bröcklich und als Farbe unbrauchbar.[1])

Ein dritter Versuch von Liebig kommt mir wieder ganz fremd vor. Er sagt, wenn man Leinöl bei 100° erwärmt, mit Bleioxyd vermischt und man eine Stunde lang Dämpfe von kochendem Wasser hindurchführt man die beste Farbe erhält; dass man sie aber nicht erhält, wenn man Leinöl mit Bleioxyd und Wasser kocht. Der einzige Unterschied in beiden Fällen ist, dass beim ersten das Oel ohne Wasser mit Bleioxyd zu 100° kurz erhitzt ist, während im zweiten bei 100° stets Wasser gegenwärtig ist. Uebrigens befinden sich in beiden Fällen Bleioxyd und Wasser, so wie dieselbe Temperatur.

Wenn die Entfernung eines fremden Körpers (Schleim) durch eine wässerige Auflösung von Bleioxyd als essigsaures Blei in gewöhnlicher Temperatur angewendet, möglich ist, so sieht man nicht ein, dass der letzte Versuch kein gut trocknendes Oel liefert, und die Entfernung nicht stattfinden sollte. Mit einem Worte; die Versuche Liebigs klären nicht das Trocknen der Farben und die Wirkung der Siccative auf. Es sind wieder einige der zahllosen Irrthümer, in welche Liebig verfallen, als er das Terrain der Anwendung der Wissenschaft betrat. Er sucht überall nach Paradoxen um zu excelliren und verfällt so in Thorheiten. Doch ist dies noch das beste, was er in den letzten Jahren gethan hat.

---

[1]) Leinölsaures Blei wird nicht allein hart und bröcklich, sondern auch leinölsaures Kupfer. Eine ätherische Solution dieses letzten Salzes auf Glas gebracht, wird in wenigen Tagen trocken, bröcklick und hart.

Basisch essigsaures Bleioxyd giebt Bleioxyd an das Leinöl in gewöhnlicher Temperatur ab. Dadurch bereits wird das Linolein mehr oder weniger von $C_6 H_5 O_3$ entledigt und zwar in gewöhnlicher Temperatur. Das ist der Grund der Anwendung von essigsaurem Blei in gewöhnlicher Temperatur, um ein trocknendes Oel zu erhalten.

Im Leinöl sind gefärbte fremde Bestandtheile in kleinen Mengen. Es sind dieselben, welche man in hellern Oelen für Schleim gehalten hat.

Was nun zum Schlusse die Methode mit essigsaurem Blei betrifft, so finde ich sie sehr weitläufig und unvollkommen. Sie ist mit soviel Verlust gepaart, dass sie im Grossen nicht anwendbar ist. Das nach Liebig bereitete Leinöl blieb übrigens sehr lange klebrig und ist die Methode denn auch in der Praxis nicht eingeführt.

Nach Winkler[1]) wird Leinöl, um es gut trocknend zu erhalten, mit Zinn- und Bleispähnen gekocht und Sepia alsdann $^1/_{16}$ schwefelsaures Zink zugesetzt und wieder gekocht. Das gekochte wird filtrirt und in Glasflaschen mit Bleispähnen sechs Wochen lang aufbewahrt. Es soll ein wasserhelles trocknendes Oel sein.

Was hier Blei und Zinn thun, ist nicht zu ersehen; schwefelsaures Zink wird dabei theils gelöst; das Zinkoxyd verseift und die Schwefelsäure ebenfalls.

Das Blei dient wahrscheinlich zu der letzten Operation, die Schwefelsäure zu binden und dem Oele zu entziehen. Dazu würde aber Bleioxyd besser sein. Die Bleispäne können übrigens ein wenig Sauerstoff erhalten haben.

Eine andere Vorschrift nach Winkler lässt Leinöl mit Goldglätte und schwefessaurem Zink kochen. Es soll schwefelsaures Blei gebildet werden, welches zu Boden sinkt und eine Bleiseife und Zinkseife gehen in Auflösung.

Eine fernere Vorschrift lässt Leinöl mit Goldglätte, Umbra und Alaun kochen. Hier wird ebenfalls schwefelsaures Blei gebildet, welches mit der frei werdenden Alaunerde zu Boden sinkt. Im Oele ist eine Bleiseife und eine Kaliseife sowie Mangan vom Umbra.

Man kocht auch Leinöl mit Zinkoxyd. Es entsteht beim Kochen

---

1) Lack und Firnissfabrikation, Leipzig 1860 S. 90.

eine Zinkseife. Das Oel ist heller als das mit Bleioxyd gekochte, es ist aber nicht so gut.

Nach Miller wird ein helles trocknendes Oel von Leinöl erhalten, wenn man dasselbe mit $^1/_{50}$ Salzsäure vermischt, einige Zeit stehen lässt und durch Wasser die Salzsäure auswäscht. Auch hier soll Trennung durch die Salzsäure eintreten. Ich fand aber ein solches Oel nicht brauchbar. Es kommt nämlich hier das Chlorophyll, welches in geringer Spur im Leinöl aufgelöst ist, deutlich zu Tage.

Das einfachste Verfahren, ein trocknendes Oel zu bereiten, ist nach Jonas, indem man 100 Pfd. Leinöl in einem kupfernen Kessel erhitzt, vom Feuer nimmt und 2—4 Quentchen starke Salpetersäure hinzufügt. Man lässt es einige Zeit an der Luft stehen. Das Oel ist weingelb und trocknet binnen 24 Stunden.[1])

Die Salpetersäure oxydirt einen Theil von $C_6H_5O_3$ und bildet Spuren von Linoxysäure. Nachdem die Trennung eingeleitet, geht sie durch den Sauerstoff der Luft fort. Ich hatte in der gewöhnlichen Temperatur ein wenig starke Salpetersäure zu Leinöl gemischt und der Ruhe übergeben. Es schied sich eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Stoffes aus. Durch Erwärmen mit Kali wurde es roth.

Das so behandelte Oel trocknet nicht schneller als gewöhnliches Leinöl, steht also mit gekochtem im Ganzen nicht gleich.

Nach Binks[2]) erwärmt man 1000 Th. Leinöl mit 2 Th. schwefelsauren Manganoxyduls und 6 Th. Bleioxyd während $^1/_2$ Stunde bei 60° und führt darauf bei 35—40° einen Strom Luft hindurch. Nach dem Absetzen erhält man einen schönen Firniss von heller Farbe. Die durchgeführte Luft soll die Metalloxyde wieder entfernen (?) und das Verdicken des Oels noch mehr befördern.

Hier sind zwei kräftige Agentien: Bleioxyd und ein Mangansalz; schwefelsaures Manganoxydul soll schwefelsaures Blei bilden. Das schwefelsaure Blei ist im Oel unauflöslich und setzt sich ab, das Manganoxydul und Bleioxyd, welche keine Schwefelsäure genug gefunden, werden im Oele aufgelöst.

Diese Methode kann passiren, man muss bloss erwärmen, nicht kochen, wodurch das Oel weniger dunkel wird, und dann gleich Luft durch das erwärmte Oel führen, um die Oxydation noch mehr einzuleiten.

---

[1]) Annalen der Pharmacie Bd. 34 S. 238.

[2]) Polyt. Centralblatt 1860 S. 1071.

Dr. Geiss[1]) giebt folgende Vorschrift zu Siccativ: Man erhitze 10 Th. Leinöl mit 1 Th. natürlichem Mangansuperoxyd 24—36 Stunden, ohne zu kochen und dass die Dämpfe entweichen können. Man bringt den Braunstein als Stückchen von der Grösse der Erbsen ohne Pulver in das Oel.

Braunstein in Stücken oder in Beuteln in das kochende Oel gebracht, befördert in der That das Trocknen. Eine äusserst kleine Menge Manganoxyd bedarf nur zerlegt zu werden und Sauerstoff abzugeben, um die Oxydation einzuleiten, welche dann in der Luft vollendet wird. Es ist aber nöthig, das Oel zu kochen, wenn Braunstein Nutzen bringen soll.

Ich fand den Braunstein aber weniger nützlich als Umbra. Auch hier vermisst man aber das caoutchoucartige Anhydrid der Leinölsäure, es sei denn, dass man mit Braunstein lange kocht. Es ist aber unpraktisch, das Oel 24—36 Stunden zu erhitzen, wie die Vorschrift lautet.

Binks lässt 2—5 Th. Manganoxydulhydrat mit 1000 Th. Leinöl kochen, um ein gut trocknendes Oel zu erhalten. Man vermischt und setzt es der Luft aus, wodurch sowohl das Oxydul als das Oel sich oxydiren und es ganz dunkel wird. Binks glaubt, dass alles gebildete Manganoxyd zu Boden sinke, was dann abgeschieden wird. Das Oel wird vor Zutritt der Luft bewahrt.

Lässt man die Luft frei zutreten, so wird die Farbe des Oels heller, stroh- oder bernsteingelb in Folge der Absorption von mehr Sauerstoff, wodurch das Oel das grösste trocknende Vermögen erhält.

Binks meint, auch Eisenoxydulhydrat statt des Manganoxydulhydrat könne gebraucht werden. Ich glaube indess, dass dies unrichtig ist.

Später wurde auch noch von Ungenannten Manganoxyd oder Manganoxydhydrat empfohlen. 1/8 pCt. zum Oel sollte hinreichend sein und 1/4 Stunde Erwärmen ebenfalls.

Bei dieser Operation wird nur sehr wenig Manganoxyd aufgelöst, so dass das zu Boden Abgesetzte wieder zu neuen Bereitungen angewendet werden kann.

Barreul und Jean[2]) empfehlen borsaures Manganoxydul als gutes Siccativ. Ebenso Schubert.[3]) Nach ihm soll Eisenoxyd

---

1) Chem. Centralblatt 1864 S. 336.
2) Comptes-Rendus Tom. 36 p. 577 und Wachner's Jahresber. 1855 S. 381.
3) Polyt. Centralblatt 1855 S. 571.

schädlich sein, weshalb man ein eisenfreies Mangansalz anwenden müsse.

Hier haben wir also das Gegentheil von Binks. Das Eisenoxyd schadet aber nicht, das lehrt die Nützlichkeit von Umbra, welcher immer sehr reich an Eisenoxyd ist, aber weniger Manganoxyd enthält.

Die Nützlichkeit von borsaurem Manganoxydul haben wir bereits durch unsere früher angeführten Versuche bewiesen.

Ein stark trocknendes Oel bereitet man nach Hoffmann[1]) wie folgt. Ein Loth dieses Mangansalzes, kalt bereitet, wird mit ein wenig Oel gerieben und mit zwei Maass sehr alten Leinöls in einem zinnernen Kessel unter Umrühren während 2—3 Tagen auf einem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird alles, auch der Bodensatz, in eine Kruke gebracht und beim Gebrauche des Oels auch der Bodensatz durch Schütteln mit angewendet.

Die braungelbe Farbe des Leinöls ist durch diese Operation in eine grüngelbe übergegangen. Auch nach der Abkühlung ist dies Oel dünnflüssig und giebt mit Zinkweiss vermischt nach 24 Stunden eine ganz trockne Farbe.

Kocht man dies Gemenge auf offenem Feuer einige Stunden, so ist es weniger gut als beim Erwärmen zu 100°, es bleibt aber grüngelb.

Hoffmann hat die Beobachtung Anderer nicht bestätigt gefunden, dass ein braunes, oxydhaltendes, durch Wärme bereitetes borsaures Manganoxydul besser zur Darstellung des trocknenden Oeles sei, als bloss Manganoxyd. Umbra enthält Manganoxyd-Oxydul und ist nützlich.

In Ansehung des Vorzugs eines trocknendes Oeles, durch borsaures Mangan-Oxydul oder Bleioxyd bereitet, sagt Hoffmann, dass ersteres weniger dunkel gefärbt sei, als letzteres und also für weisse Farben besser sei. Auch für weisse Farben an Orten, wo Schwefelwasserstoff entwickelt wird und also wohl Zink, aber kein Blei gebraucht werden kann.

In der That ist diese Bemerkung richtig. Borsaures Manganoxydul beschleunigt das Trocknen des ungekochten Leinöls. Aber Bleioxyd haltendes gekochtes Leinöl giebt, durch seinen Gehalt von ungefähr 10 pCt. harten leinölsauren Bleies eine dauerhafte Farbe und ich wiederhole nochmals, gekochtes Leinöl enthält auch mehr

---

[1]) Polyt. Centralblatt 1857 S. 1514.

oder weniger das Anhydrid von Leinölsäure. Will man letzteres opfern, dann ist borsaures Manganoxydul ein ausgezeichnetes Mittel, auch essigsaures Manganoxydul.

Man glaubt allgemein, dass die Farbe, welche mit borsaurem Manganoxydul vermischt ist, zuweilen gelb werde, wenn es Eisen enthalte.

Dies ist aber nicht so, denn jede Farbe wird im Dunkeln gelb. Auch wird ein eisenfreies borsaures Manganoxydul, wenn es gut mit Wasser ausgewaschen und gut getrocknet ist, nicht gelb. Es ist weiss, ausser da, wo die Luft mit dem nassen Salze in Berührung gekommen, ist es braun.

Auf 250 Th. reines Leinöl wird 1 Th. borsaures Manganoxydul empfohlen, um eine schnell trocknende Farbe zu erhalten. Ebenso sollen Zinkweiss und Permanentweiss (schwefelsaurer Baryt) eine gute Farbe geben.

Das Siccativ zumatique von Barreul soll dazu dienen, den Farben von Zinkweiss, welche stets weniger trocknen als die von Bleiweiss, eine grössere trocknende Eigenschaft zu ertheilen. 2½ pCt. dieses Siccativs, zu einer Zinkweiss-Oelfarbe zugesetzt, bewirkt das Trocknen in 10—12 Stunden.

Bolley[1]) gab folgende Zusammensetzung desselben:

Zinkoxyd	91,84
Manganoxydul	2,12
Quarzsand, in Salzsäure unlöslich	2,40
Borsäure, Spuren von Blei, Gyps, eines organischen Stoffes, aber vorzüglich Borsäure.	

In diesem Siccativ scheint also das borsaure Manganoxydul die Hauptrolle zu spielen, das übrige hinzugefügt zu sein, um das borsaure Manganoxydul zu bedecken und etwas Neues daraus zu machen.

2½ pCt. dieses Siccativs soll hinreichend sein, um eine Zinkweissfarbe schnell trocknend zu machen. Denkt man sich nun in demselben das borsaure Manganoxydul zu 5 pCt., so würde ein minimum von borsaurem Manganoxydul für Zinkfarbe als Siccativ hinreichend sein.

Das borsaure Manganoxydul wirkt als Verbreiter von Sauerstoff. Die Borsäure hängt hier, wie in vielen borsauren Metallverbindungen, lose mit dem Manganoxydul zusammen, so dass, wenn man Borax mit schwefelsaurem Manganoxydul niederschlägt, man

1) Polyt. Centralblatt 1856 S. 1339.

das weisse Präcipitat durch Auswaschen an der Luft an der Oberfläche braun werden sieht.

Eine solche Wirkung muss die Ursache von der schnellen Einleitung der Oxydation des Leinöls durch borsaures Manganoxydul sein: Aufnahme von Sauerstoff und Wiederabgabe von $C_6H_5O_3$ und $C_{32}H_{27}O_3$, wenn das Oel, welches borsaures Manganoxydul enthält, in einer dünnen Lage an die Luft gesetzt wird. Man wird indessen bemerkt haben, dass gekochtes Leinöl bereits nach 24 Stunden seine vorzüglichste Wirkung vollbracht hat und borsaures Manganoxydul erst nach 48 Stunden.

Ein Siccativ, durch die *Société de la Vieille Montagne* in den Handel gebracht, fand Girardin[1]) zusammengesetzt aus:

Wasserfreiem schwefelsaurem Manganoxydul		6,66
„ essigsaurem „		6,66
„ schwefelsaurem Zinkoxyd . .		6,68
Zinkweiss		980,00.

2—3 pCt. dieses Gemenges soll hinreichen, eine Zinkweissfarbe trocken zu machen. Ich habe keine Erfahrung darin gemacht, glaube aber, dass Zinkweiss in der Farbe unnütz ist, der schwefelsaure Zink kann darin fehlen, ebenso das schwefelsaure Manganoxydul. Nur das essigsaure Manganoxydul wirkt hier; die Essigsäure wird schnell befreit und verdampft, und das Manganoxydul wird dann, wie oben erwähnt, wirken.

De la Rue[2]) hat 1 pCt. borsaures Manganoxydul zum Vermischen mit Druckschwärze empfohlen, wodurch sie besser trocknen soll.

Es ist empfehlenswerth, die Druckschwärze mit dem Mangansalze vermischt einen Monat oder sechs Wochen aufzubewahren, ehe man sie gebraucht. Das borsaure Mangansalz kann durch 3—4stündige Erwärmung bei 315° C. mit der Druckschwärze vermischt, vortheilhaft gebraucht werden; alsdann ist ein sechswöchentlicher Contact unnöthig.

Ich habe hier die grosse Zahl der empfohlenen Siccative nicht durch andere noch vermehren wollen. Die Mannigfaltigkeit ist kein Zeichen der Kenntniss von den besten Siccativen. Es giebt vielerlei Substanzen, welche an Leinöl mehr oder weniger eine trocknende Eigenschaft geben, ohne dass sie deshalb nützlich sind. Zum Schlusse noch einige Versuche.

1) Wachner's Jahresbericht 1861 S. 637.

2) Polyt. Centralblatt 1856 S. 1215.

Ungekochtes Leinöl wurde am 23. März mit Zinnsäure, Antimonoxyd, Borax, Kieselsäure, Antimonsäure, Kieselfluorkalium, Flussspath, Thonerde abgerieben.

Am 27. März die Zinnsäure trocken.[1])
„ 28. „ Flussspath beginnt zu trocknen, auch Kieselfluorkalium.
„ 29. „ Kieselfluorkalium vollständig trocken, Flussspath ganz trocken. Die Uebrigen nicht trocken.
„ 30. „ Antimonoxyd beginnt zu trocknen.
„ 31. „ Antimonoxyd und Borax sind trocken.
„ 3. April Antimonsäure trocken. Thonerde noch feucht, ebenso Kieselsäure.

Es folgen also nach der Reihe im Trocknen:
Zinnsäure, Flussspath, Kieselfluorkalium, Antimonoxyd, Borax, Antimonsäure.

Was helfen aber solche Stoffe, da man in 24 Stunden trocknen will?

Am 22. März wurde ungekochtes Leinöl mit Glaspulver, hellblauer Smalte, dunkelblauer Schmalte, Zinkoxyd und Zinkoxyd mit Kali vermischt.

Am 27. März war noch Alles ohne Spur zum Trocknen.
„ 28. „ Glaspulver beginnt zu trocknen.
„ 29. „ Glaspulver ist trocken.
„ 30. „ Alle übrigen noch nicht trocken.
„ 31. „ Zinkoxyd trocken.
„ 3. April ist die dunkelste Schmalte trocken, die andere nicht. Zinkoxyd mit Kali ist trocken.

Beim Glaspulver ist es das beigemischte Alkali, welches ein wenig verseift; der Borax reagirt alkalisch; die Zinnsäure agirt als Basis.

Die allgemeine Regel ist also, dass die Basen die Eigenschaft besitzen, als Siccative aufzutreten und zwar Bleioxyd obenan, dann folgt Manganoxydul, welches auf eine ganz andere Weise wirkt, alsdann alkalische Basen, oder Stoffe, die sie enthalten.

Dies Alles hat aber wenig Nutzen, denn die Frage ist nicht, was ein trocknendes Oel im Trocknen mehr oder weniger unterstützen kann, sondern was eine sehr schnell trocknende, oder eine beste Farbe giebt.

Auf diese Fragen habe ich genügende Antworten gegeben.

---

[1]) Hier war ein Uebermaass des Pulvers von Zinnsäure.

Für gewöhnliches Anstreichen ist jedes Siccativ wohl unnöthig, wenn man gutes, mit wenig Bleioxyd gekochtes Leinöl gebraucht. Die Malerkunst bedarf aber noch ein bleifreies trocknendes Oel. Es ist noch nicht gefunden. Dies liegt nicht daran, dass es nicht da ist, sondern dass in der Malerkunst eine ganz andere Methode befolgt wird, als beim gewöhnlichen Anstreichen.

Ein Anstreicher mischt seine Farben von Pulvern und Oel, wie er sie verlangt. Der Maler kauft schon gemischte Farben, bereitet mit Oelen, welche er nicht kennen kann, und wünscht nun ein trocknendes Oel, welches zu seinen ihm unbekannten Gemengen gesetzt, diese mehr oder weniger zum Trocknen bringen soll.

Für den letzten Zweck ist man zufrieden mit einem gekochten Leinöl, welches ein wenig Bleioxyd enthält. Wer die Versuche über das Trocknen solchen Leinöls einsieht, wird schwer verstehen, warum man zum gewöhnlichen Anstriche damit nicht zufrieden ist.

Endlich erinnere ich, dass es unmöglich ist und unmöglich bleiben wird, durch welchen andern Zusatz auch einem trocknenden Oele alle Eigenschaften zu geben, welche ein mit 3 pCt. Mennige gekochtes Oel besitzt. Kein Zusatz kann Anhydrid von Leinölsäure erzeugen. Dies ist nicht lederartig elastisch, wie das Linoxyn, sondern caoutchoucartig elastisch. Ein kleiner Theil davon bleibt im Oele nach dem Trocknen als eigene Lage zurück und zwar Linoxyn vermischt mit diesem Anhydrid, welche zusammen eine viel bessere Farbe geben, als Linoxyn allein.

Ferner wünscht man für die Bereitung gewöhnlicher Farben Härte bei einer gewissen Biegsamkeit. Durch Kochen entfernt man beim Leinöl einen Theil der Glyceride der andern Fette, welche eingemengt sind. Die getrocknete Oellage wird auch dadurch härter werden. Durch kein anderes Mittel kann man dies erreichen, als durch Kochen.

Alles, was man also von den vielen Siccativen als Surrogate des Kochens erhalten wollte, ist und bleibt nutzlos, wenn man ein Oel verlangt, welches so gut ist, als gut gekochtes.

Reinigen des Leinöls.

Schwefelsäure. Für Farben, welche durch die gelbgrünliche Farbe des Leinöls leiden, hat man sich nach Reinigungsmitteln umgesehen. Es wurden auch chemische Mittel dazu empfohlen. Für Mohnöl und Nussöl sind die Mittel kaum nöthig, denn sie sind [illegible]n Natur schon sehr wenig gefärbt. Aber auch für diese sowie

für Leinöl ist es der sogenannte Schleim, welcher entfernt werden soll.

In der That sind, wenn auch kein Schleim, im hellen Oele kleine Mengen gefärbter Stoffe, welche man zu entfernen wünscht.

Die Methode Thénard's, sogenanntes Patentöl zu bereiten, ist auch von Logan ausser auf Rapsöl auf Leinöl angewandt. Sie beruht auch auf Schwefelsäure, wodurch der Pflanzenschleim entfernt werden soll.

Logan's Methode ist nun folgende: 100 Gallonen Oel werden mit 10 Pfund starker Schwefelsäure, die mit ebensoviel Wasser verdünnt, vermischt, die Säure in kleinen Portionen zugefügt und alles während einiger Stunden stark in Bewegung gesetzt. Jetzt lässt man das Gemenge einige Stunden ruhen, worauf heisse Wasserdämpfe einige Stunden hindurchgeführt werden. Jetzt werden Oel und Wasser geschieden. Dies ist auch die Thénard'sche Methode, um Patentöl zu bereiten.

Beim Rapsöl ist der Zweck der Operation, eine gefärbte Substanz zu entfernen, welche im Kern der Flamme verkohlt wird. Beim Leinöl ist die Operation nicht anzuwenden, da durch die Schwefelsäure ein trocknendes Oel nicht hergestellt wird. Es wird aber heller dadurch. Für die Malerei wäre es also unzweckmässig, diese Behandlung des Oels anzuwenden.

Schweflige Säure. Tilchmann[1]) empfiehlt zur Verbesserung der Oele schweflige Säure. In das zu 260° erhitzte Oel wird ein Strom schwefligsaures Gas geleitet und zwar 4 Stunden lang und darauf durch Wasserdämpfe die Säure wieder entfernt. Man erreicht den Zweck auch bei niedrigerer Temperatur, jedoch dauert es länger. Wahrscheinlich wird durch schweflige Säure im Leinöl Schwefelsäure gebildet und welche dann die Bildung von Schwefelfettsäuren veranlasst.

Chlorzink. Nach R. Wachner[2]) kann man Chlorzink mit Vortheil anwenden, um die Schwefelsäure zu ersetzen. Das Chlorzink soll „die schleimigen Theile“ auflösen und mit der Zeit verkohlen, ohne das Oel anzugreifen. Eine syrupdicke Auflösung von Chlorzink wird zu 1,5 pCt. des Oels mit Oel geschüttelt. Das Oel wird zuerst trübe und durch Wasserdämpfe oder warmes Wasser nach der Ruhe wieder heller. Wachner scheint im Grossen nicht gearbeitet zu haben.

---

1) Polyt. Centralblatt 1858 S. 975.

2) dass. 1854 S. 445.

Kali. Evrard[1]) reinigt das Rüböl, indem er dasselbe mit einer dünnen Auflösung von Kali oder Natron schüttelt. Nachdem ein Bodensatz entstanden, kommt das unverseifte Oel nach oben; man schüttelt mit Wasser und lässt wieder absetzen. Das Oel wird nun getrennt und dann in der Kälte oder Wärme filtrirt. Es soll heller brennen als das durch Schwefelsäure gereinigte Oel und Metalle weniger angreifen.

Auf Leinöl kann diese Methode gleichfalls angewendet werden. Wir werden bei den Farbestoffen sehen, dass ein wenig Alkali das Oel mehr trocknend macht.

Barreswil[2]) reinigt das Oel durch unvollkommene Verseifung, nämlich durch Zusatz einiger Procente Kali oder Natron, wodurch die fremden Stoffe unauflöslich und entfernbar werden.

Für trocknende Oele bezweifle ich die Nützlichkeit dieser partiellen Verseifung durch ein Alkali, theils weil dieser Zweck durch Bleioxyd viel besser erreicht wird, theils weil die Alkalien mit den Oelen an der Luft rothe Linoxate geben.

Thierische Kohle. Nach C. Brunner werden Oele durch Kohle allein nicht entfärbt, wohl aber, wenn man das Oel vorher mit Gummi oder Kleister zu einer Emulsion bringt und mit Holzkohlenstückchen, von Pulver befreit, vermischt bei 100° trocknet und das Oel in der gewöhnlichen Temperatur durch Aether auszieht. Das Oel ist dabei dicker geworden. Es scheint hier, dass der Farbestoff des Oels durch die emulsionartige Substanz aufgenommen wird und dass diese zusammen durch die Holzkohle absorbirt werden.

Thierische Kohle ist ein ausgezeichnetes Mittel, Leinöl zu entfärben. Ich habe dazu durch Salzsäure gereinigte thierische Kohle gebraucht, das Oel damit vermischt, 48 Stunden stehen gelassen, alsdann durch thierische Kohle filtrirt. Es war fast farblos geworden und über das trocknende Vermögen des entfärbten Oels ist bereits früher gesprochen.

In La Vilette bei Paris reinigt man das Oel durch Filtration durch eine entfärbende Schieferkohle.

Warum man bis jetzt so wenig die durch gereinigte thierische Kohle filtrirten Oele gebraucht, ist mir unerklärlich.

Sonnenlicht. Ein Bleichen des Oels, welches bei den Ma-

---

1) Polyt. Centralblatt 1855 S. 368; 1860 S. 449.

2) Dass. 1858 S. 1246.

lern im Gebrauch ist, geschieht dadurch, dass das Oel mit Wasser vermischt und dem Lichte ausgesetzt wird. Nachdem das Wasser vom Oele geschieden, ist es trübe. Dies wird wieder mit Wasser vermischt und wöchenlang damit fortgefahren, bis das Oel hell bleibt und das Wasser nicht mehr trübe wird.

Ob das Wasser hier nöthig oder nützlich für das Oel als Kunstfarbe ist, ist mir unbekannt. Für das Bleichen des Oels ist es vollständig unnöthig.

Das directe Sonnenlicht entfärbt Leinöl in dünnen Lagen in ein paar Stunden im Sommer vollkommen, so dass das Oel wasserhell und farblos wird. Im Grossen ist dies unpractisch, aber auch nicht nöthig. Man bringe in grosse bleierne Gefässe Leinöl, stelle sie ins volle Sonnenlicht im Sommer und führe einen Luftstrom hindurch, und in kurzer Zeit ist es vollkommen gebleicht und dabei auch activ geworden.

Wärme. Im Palmöl kommt bekanntlich eine färbende Substanz vor und zwar, wie Pohl[1]) angiebt, in einer Menge von 0,3 bis 1,0 pCt. Man kann dieselbe theils bei 100° durch thierische Kohle entfernen; am besten aber, wenn man das Palmöl bis zu 240° erhitzt. Luft und Licht sind hier nach Pohl nicht beim Bleichen des Oels wirksam, welches auf diese Weise in 10 Minuten vollbracht ist und die gewöhnliche Methode (Erwärmung des Palmöls mit ¼—1 pCt. doppelchromsauren Kalis) ersetzen kann. Man kann auch Erwärmung mit Braunstein anwenden.

Ich habe vor 35 Jahren Palmöl dadurch ganz entfärbt, dass ich dasselbe über eine erhitzte blanke eiserne Platte in dünnen Lagen fliessen liess.

Eine Temperatur von 80° entfärbt Leinöl in dünnen Lagen schnell, macht es aber nicht so weiss, wie das Sonnenlicht dies thut. Bei 80° wird auch das Oel activ, wenn die Lagen dünne sind, damit der Sauerstoff der Luft aufgenommen werden kann.

Wenn man also Oel in Masse bis 80° erwärmt — vielleicht auch niedriger — und man führt einen Luftstrom hindurch, so entfärbt man das Oel und macht es zugleich trocknend.

Da nun auf diese Weise im Sommer das Sonnenlicht das Oel schnell ganz farblos und activ macht, so ist wohl kein Zweifel, dass die Sonnenwärme auch hieran Theil hat.

---

1) Polyt. Centralblatt 1855 S. 165.

Wenn man Leinöl in einer Flasche von weissem Glase im Sommer ins Sonnenlicht stellt, sie im Wasserbade erwärmt und Luft durch das Oel führt, so ist das Oel schnell gebleicht und zugleich viel activer gemacht. Dieses einfache Mittel ist wohl allen andern vorzuziehen.

Wir haben oben gezeigt, dass das Leinöl bei 180° beinahe ganz entfärbt wird, wenn es in Lagen von 3 mm. Dicke ohne Einfluss des Lichts gebracht wird.

Um das Leinöl zu entfärben, wird auch gerathen, 2 Pfund Eisenvitriol in 2½ Pfund Regenwasser gelöst — was indessen unmöglich ist[1]) — dem Leinöl zuzusetzen, dasselbe 4—6 Wochen dem Sonnenlichte auszusetzen und umzuschütteln. Das Oel wird abgenommen, welches nun klar ist, und der Eisenvitriol kann zu weiteren Reinigungen dienen.

Man kann übrigens den Eisenvitriol sparen, da das Oel 4—6 Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt unter Schütteln mit Luft von selbst sich entfärbt.

Von allen Mitteln, die trocknenden Oele zu entfärben, habe ich das Filtriren durch thierische Kohle und Sonnenlicht als das beste gefunden. *Erst muss man filtriren und dann das Sonnenlicht einwirken lassen, dann erhält man wasserhelle Oele.*

Einige feste Substanzen dem Leinöl zugesetzt zur Bereitung der Farben.

Leinöl in dünne Lagen ausgestrichen, wird nach einiger Zeit in diffusem Lichte fest und gelb, im Sonnenlicht aber klar und klarer als im diffusen Lichte. Zuerst wird das Oel klar, nach 3 bis 4 Monaten aber beginnt es wieder sich zu färben.

Eine solche Lage, welche mit einer gewissen Modificirung wegen der kleinen Menge eingemengten Bleioxyds auch von gekochtem Leinöl erhalten wird, muss in der Hauptmasse als aus Linoxyn bestehend betrachtet werden und zwar vermischt mit Palmitinsäure, Myristinsäure und Elainsäure. Letztere werden allmälig oxydirt, um theils als flüchtige Fettsäuren, theils als Kohlensäure und Wasser zu entweichen, während das Linoxyn erst später angegriffen wird.

---

1) 100 Th. Wasser lösen bei 15° 20,4 Th. anhydrisches schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) auf.

Eine solche gut getrocknete, nicht zu alte Lage ist also ein Gemenge von Linoxyn, eines elastischen lederartigen Körpers mit einer gewissen Menge fetter Säuren. Es ist in derselben, wenn man mit Bleioxyd gekochtes Leinöl gebraucht hat, auch eine Menge linoxysaures Bleioxyd eingemischt, so wie das beim Kochen entstandene Anhydrid der Leinölsäure: die caoutchoucartige Substanz. Sie ist ein in jeder Beziehung vorzüglicher Firniss, sie schliesst Luft und Feuchtigkeit aus, sie ist aber nicht hart und deckt nicht gut, d. h. sie nimmt nicht gut die Farben an.

Seit langer Zeit hat man Bleioxyd, Mennige und Bleiweiss als Zusatz zu einer Farbenmischung verwendet. Aus übergrosser Sparsamkeit hat man zu unzweckmässigen Mitteln Zuflucht genommen, namentlich zu Todtenkopf (ein Eisenoxyd). Die neueste Zeit ist aber überaus reich an diesen Mitteln, welche wir hier erwähnen wollen, namentlich diejenigen, welche im Handel geführt werden.

Zinkweiss. — Zinkoxyd (ZnO) ist in neuester Zeit viel als Farbestoff angewendet und von Vielen dem Bleioxyd vorgezogen worden. Neu ist es übrigens nicht, denn schon Guyton-Morveau, Göttling, Höffner, Lampadius hatten es bereits zu ihrer Zeit als Farbestoff empfohlen.

Das Zinkweiss ist bekanntlich das weisse leichte Pulver, welches beim Verbrennen des Zinks unter Berührung mit der Luft entsteht, getrocknet und so in den Handel gebracht, mit Leinöl vermischt als Farbe verbraucht wird.

Diese Zinkfarbe trocknet viel langsamer als Bleiweissfarben und erfordert dann ein sogenanntes Siccativ.

Eisenmennige. — Todtenkopf, ein rothes Eisenoxyd, enthält stets Schwefelsäure. Es kann also zur Bereitung von Farben, die für Eisen bestimmt sind, nicht dienen. Dies muss zum Suchen nach anderen rothen Farbestoffen Anleitung gegeben haben und zwar nach wohlfeilen.

Der Eisenmennig von Auderghem hat in dieser Beziehung einen bedeutenden Ruf erlangt. Es scheint darin der Stein der Weisen gefunden zu sein.

Das Eisenoxyd für sich allein mit Oel vermischt, ertheilt dem letzten nicht die Eigenschaft zu trocknen, und selbst Anwendung von Wärme befördert dies nicht. Das Eisenoxyd muss also hinter das Zinkoxyd in dieser Hinsicht gesetzt werden.

Der Eisenmennig de Cartiérs in Belgien besteht nach Bleeckrode aus:

Feuchtigkeits-Wasser	2,75
Rothes Eisenoxyd .	68,27
Thon	27,60
Kleierde	0,27
Kalk	0,40.

Einen holländischen Eisenmennig fand ich zusammengesetzt

Wasser . .	6,60
Eisenoxyd . .	85,57
Thon . . .	8,43.

Nach Bleeckrode kommen im Ocker nicht mehr als 39 : Eisenoxyd vor, meistens in geringeren Mengen. Das englische R Colcothar, enthält Gips und höchstens 40 pCt. Eisenoxyd. Berliner Braunroth enthält stets freie Schwefelsäure.

In zwei Sorten Eisenmennig, wovon A von Audergh wurde folgendes gefunden:

Mit starker Salzsäure behandelt erhielt man eine dunkelr Solution, mit Wasser verdünnt eine gelbe. Schwefelwasserstoff zeugte keinen schwarzen Niederschlag. Also kein Blei.

Die salzsaure Solution mit Kali in Ueberschuss präcip und filtrirt, gab mit Schwefelammonium keinen Niederschlag. kein Zink.

Die salzsaure Solution mit Ammoniak präcipitirt, abfil gab mit oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag. Also l Kalk.

Mit Wasser gekocht zeigt der Eisenmennig weder saure n alkalische Reaction. Nach fortgesetztem Kochen mit Salzsä bleibt eine weisse Masse zurück. Nach Payen ist dies Klei 75 p nach Bleeckrode ebenfalls; es ist aber unrichtig.

a und b hatten folgende Zusammensetzung nach dem Trock bei 150°, wobei aus a 0,7 und aus b 1,8 pCt. Wasser ausget ben wurde.

	a	b
Rothes Eisenoxyd	69,6	69,2
Kieselsäure . .	29,0	29,2
Thonerde . . .	1,4	1,6
	100	100.

Zinkgrau. — Besteht nach der Untersuchung beinahe g aus Pulver von metallischem Zinkmetall. In 100 Th. findet r 1 pCt. Wasser, 0,8 pCt. kohlensauren Kalk und 0,9 pCt. unlösli fremde Substanzen, überdies etwas oxydirtes Zink.

Es besteht aus:

Zinkmetall	92,7
Zinkoxyd	4,6
Sand, Wasser und kohlensaurem Kalk	2,7
	100.

Eisenfarbe. — Dieselbe besteht nach von mir vorgenommenen Analysen aus 2 Th. gekochten Leinöls und 10 Th. unverbrennlichen Substanzen.

Diese letzten bestehen aus:

Schwerspath	48,8	4 Th.
Bleiweiss	38,7	3 „
Zinkmetall	12,5	1 „
	100.	

Diamantfarbe. — Ist ein dicker, schwarzer, zäher Firniss. Wird derselbe verbrannt und der Rückstand mit Salpetersäure ausgekocht, so giebt Ammoniak darin einen reichlichen Niederschlag von Eisenoxyd. Die salpetersaure Solution mit Kali in Ueberschuss präcipitirt und mit Schwefelammonium versetzt entstand ein Niederschlag. In einem andern Theile erzeugte kohlensaures Natrum einen weissen Niederschlag.

Durch Verbrennen ist erhalten:

Oelbestandtheile	45,9
Feste Substanzen	54,1
	100.

In den Oelbestandtheilen wurde nichts anderes gefunden, als was Leinöl bei langem und starkem Kochen gewöhnlich liefert. Durch Alkohol wurde kein Harz gelöst.

Was nach Verbrennung der Diamantfarbe zurückblieb, bestand aus:

Rothem Eisenoxyd	18,1	
Thonerde (in Salzsäure löslich) .	10,1	} 33,2
Thonerde (in Salzsäure unlöslich)	23,1	
Kieselsäure	48,7	
	100.	

Ausser dem rothen Eisenoxyd hat man in dem übrigen Klei. Dies geht aus folgendem hervor:

	Klei aus der Diamantfarbe		Pfeifenerde	Kaolin von St. Yrieix
Thonerde . .	33,2	40,5	37,4	41,7
Kieselsäure . .	48,7	59,5	62,6	58,3
	81,9	100	100	100.

Man hat die festen Substanzen mit Leinöl lange gekocht und so die dicke Farbe bereitet.

Mehr Gegenstände dieser Art hier zu besprechen, halte ich für überflüssig, denn mir ist es darum zu thun, die Anweisung zur Herstellung einer guten Farbe zu geben, die dauerhaft ist. Wo über das Material für die Malerkunst gesprochen wird, werde ich noch einige Gegenstände berühren, die auch bei gewöhnlichen Anstrichen dienlich sind.

Wieviel Metalloxyd ist zu einer guten Farbe nöthig und welche Oxyde sind hier die besten?

Wir haben erwähnt, dass Leinöl nach dem Trocknen eine Lage zurücklässt, welche aus viel Linoxyn, das lederartig ist, ein wenig Palmitin- Myristin- und Elainsäure besteht. Mit Bleioxyd gekochtes Leinöl enthält überdiess noch linoxysaures Blei und Anhydrid von Leinölsäure. Die Lagen sind an und für sich trocken, fest und elastisch und durch die eingemengten Fette biegsam. Sie können vor dem Trocknen allerlei Substanzen aufnehmen, namentlich in Pulverform. Chemische Wirkung fällt dabei nicht vor, sofern die Pulver indifferent sind. Sie sind im Oele fein zertheilt, werden mit demselben gleichmässig ausgestrichen, und trocknet es dann, so sind die Theilchen indifferente Substanzen, welche in der genannten elastischen Firnisslage vertheilt sind.

Dies gilt von allen indifferenten Pulvern ohne Unterschied, organischen oder anorganischen, aus welchem Grunde sie auch in die Farben aufgenommen sind, sei es um zu decken, sei es um die Farbe härter oder dauerhafter zu machen. Die färbenden Theilchen, wenn sie durch Luft und Licht entfärbt werden können, sind in der Farbe eingeschlossen, also theils durch die Farbe bedeckt und also mehr oder weniger dem Einflusse der Luft entzogen.

Mit der Zeit werden sie aber ebenso wie die ganze Lage zerstört. Die Maler sind deshalb meist der Ansicht, die Farben etwas dick auftragen zu müssen, damit ihre Arbeiten um so länger für die Nachwelt aufbewahrt werden können. Man bedeckt daher auch noch die Bilder mit einem Harzfirniss, welcher langsamer oxydirt wird als jede Farbe von trocknendem Oele und erneuert den Firniss, wenn derselbe mit der Zeit dünner geworden ist.

Ehe ich über deckendes Vermögen und Dauer der Lage spreche, ist es nützlich zu fragen: Kann man durch chemische Einwirkung, welche von activen pulverförmigen Substanzen ausgeht und in gut

gekochtes trocknendes Leinöl gemischt werden, die gute Beschaffenheit der Farbenlage vergrössern? Wenn dies möglich ist, müssen diese Pulver aus der Reihe der Metalloxyde genommen werden. Für das schnelle und gute Trocknen ist bei gut gekochtem Leinöle nichts nöthig, aber es ist noch einer Verbesserung fähig.

Im Leinöl sind 4 Fette vorhanden: Linolein, Elain, Myristin und Palmitin. Das erstere bedarf, wenn zu dem gekochten Leinöl etwas Bleioxyd verwendet ist kein Metalloxyd zur Oxydation. Es wird auch ohne dasselbe oxydirt und es bleibt Linoxyn zurück.

So ist es beim Trocknen des Leinöls in Ansehung des Linoleins, ferner wenn indifferente Pulver mit gekochtem Leinöl vermischt und darin beim Trocknen aufgenommen werden. Das Linolein giebt bei der Oxydation das indifferente lederartige Linoxyn. Mit dem in Leinöl enthaltenen Palmitin, Myristin und Elain ist es jedoch anders. Diese verlieren auch den Glycerinäther und geben drei fette S ä u r e n. Es waren Fette und werden fette Säuren.

Wenn nun Metalloxyde in der trocknen Lage des Leinöls aufgenommen sind, so können vielleicht von der Palmitinsäure, Myristinsäure und Elainsäure Pflaster gebildet werden. Was wird aber unter diesen Umständen aus dem Linolein? Giebt dies nun auch das indifferente Linoxyn oder die Linoxysäure? Diese Frage habe ich schon früher bei dem Mennigkitte und der Stockfarbe beantwortet. Kohlensaurer Kalk bildet mit Leinöl Linoxyn; Mennige Linoxysäure und Bleisalze bilden linoxysaures Blei.

Hier kommen verschiedene Fragen vor, die zu beantworten sind. Findet bei einer dünnen Lage trocknender Farbe dasselbe statt, wie bei der Stockfarbe und dem Mennigkitt, indem man bei letzterem eine Sauerstoff abgebende Substanz hatte? Sind a l l e Metalloxyde im Stande, unter diesen Umständen die 4 Salze zu erzeugen? z. B. rothes Eisenoxyd und Zinkoxyd ebenso gut als Bleioxyd? Kann Bleiweis, der so sehr gebräuchliche Farbestoff, auch hier die 4 Salze erzeugen? Kann Grünspan oder ein anderes Metallsalz, welches eine schwache Säure enthält, dabei die schwache Säure verlieren und nun als Metalloxyd auftretend, die vier Salze geben? Oder bestimmt sich hier die Seifenbildung einzig zu der Palmitinsäure, Myristinsäure und Elainsäure, so dass hier keine Linoxysäure, sondern Linoxyn gebildet wird? Ist die Wirkung dieselbe, wenn man gekochtes oder ungekochtes Leinöl gebraucht? Wieviel Metallbasis ist wohl als maximum nöthig zur Bildung der vier Salze?

Ehe diese Fragen aber nicht gelöst sind, wissen wir noch nicht, was Farbe ist. Ich beginne mit der letzten und nehme hier einfach vollständige Pflasterbildung beim Trocknen des Leinöls an und als Oxyd Bleioxyd, nicht gekocht, sondern vermischt mit ungekochtem Leinöl. Wieviel Bleioxyd ist nun als maximum zu einer vollkommenen Pflasterbildung nöthig? Ob auf diese Weise eine gute Farbe erhalten wird, ist eine andere Frage. Ich frage hier allein, wieviel Bleioxyd — wenn alle fette Säuren Bleisalze bilden — kann in 100 Theile Leinöl als maximum aufgenommen werden, wenn chemische Verbindung entsteht?

In 100 Theilen Leinöl kommen 20 Theile Palmitin, Myristin, Elain vor. Diese bedürfen, wenn sie in Säuren übergegangen, zwischen 8 und 9 Theile Bleioxyd, um neutrale Salze zu bilden. Man setze 9 Theile.

Wieviel Bleioxyd fordern nun die 80 Theile Linolein?

In runder Zahl geben 80 Theile Linolein 90 Theile Linoxysäure. 100 Theile linoxysaures Blei enthalten 27,7 Theile Bleioxyd. Es sind also in runder Zahl dafür 35 Theile Bleioxyd nöthig, 9 + 35 = 44 Theile Bleioxyd wären also hinreichend, um alle Säuren, welche von 100 Theile ungekochten Leinöls gebildet werden können, ganz in neutrale Salze zu verändern, so dass die Bleifarbe ein Gemenge von drei diapalmartigen Seifen: palmitinsaurem, myristinsaurem und elainsaurem Blei, sowie von einer harten bröcklichen Seife, linoxysaurem Blei ist.

Eine Bleifarbe, welche so chemisch gebildet ist, würde eine sehr harte sein. Mennigfarben werden so werden, wenn auch nicht ganz, doch theilweise, aber Bleifarben werden nicht so.

Eine aus gekochtem Leinöle und 2,6 pCt. Bleioxyd durch Kochen bereitete Farbe, der noch 25 pGt. Bleiweiss zugesetzt war, gab mit Salzsäure erwärmt, Kohlensäure und durch Alkohol und Schwefelwasserstoff zerlegt, an Alkohol und Aether eine Quantität fetter Säuren in Auflösung die nicht viel mehr als $^1/_5$ betrug, ferner ein wenig weisse Linoxysäure, welche durch Kali und erwärmt in rothe verändert wurde.

Dies war indess nicht durch das Bleiweiss entstanden, sondern bestand bereits in dem mit Bleioxyd gekochten Oele: 2,6 Theile Bleioxyd geben 9,4 Theile linoxysaures Blei.

Die grösste Masse dieser Bleifarbe war Linoxyn, unlöslich in Alkohol und Aether (nachdem das Blei in Schwefelblei verändert war) auflöslich mit rother Farbe in Kali.

Diese Sache ist merkwürdig: es werden hier nur drei fette Säuren gebildet: Palmitinsäure, Myristinsäure, Elainsäure und diese nehmen sicher Bleioxyd auf, ferner wird Linoxyn gebildet, welches indifferent ist.

Sind denn 9 pCt. Bleioxyd in der Farbe hinreichend? Ich vermisse hier den experimentellen Beweis, es kommt mir aber vor, dass zuerst das indifferente Linoxyn gebildet ist, das Anhydrid von Leinölsäure oder eine niedere Oxydationsstufe davon, als Linoxyn erst mit als Säure fungirt, dass aber nur drei Seifen übrig bleiben: palmitinsaures, myristinsaures und elainsaures Blei, während eine vierte Seife, ein vorübergehendes Oxydationsproduct der Linoleinsäure mit Bleioxyd verbunden, nicht als Seife bestehen bleibt, sondern das Bleioxyd wieder los lässt, während Lynoxyn gebildet wird.

Meine Gründe für diese Meinung sind folgende: Von den essigsauren Verbindungen des Kupfers und Bleis wird beim Trocknen von Leinölfarbe Essigsäure ausgestossen; es wird also eine Säure gebildet und doch ist das Endproduct das indifferente Linoxyn. Dass nicht erst linoxysaures Blei gebildet wird, ist sicher, denn dann würde die Farbe erst hart und spröde sein und später wieder lederartig werden, was nicht der Fall ist.

Damit streitet nicht die Ansicht, dass eine Farbe, welcher Bleiweiss zugesetzt ist, noch nach dem Trocknen Kohlensäure enthalten kann, im Gegentheil, da am Ende indifferentes Linoxyn gebildet wird und bei dem Trocknen der Farbe stets Kohlensäure frei wird, muss eine Bleioxyd haltende Farbe zum Schlusse kohlensaures Blei enthalten.

Aber ich muss erklären, keine genügende Gründe zu haben, um mehr als 9 Theile Bleioxyd auf 100 Theile Leinöl zur Seifenbildung nöthig zu achten.

Halten wir uns bei der Unsicherheit an das Maximum von 44 Theile Bleioxyd auf 100 Theile Leinöl; mehr wird sicher nicht erfordert. Damit sind denn als maxima aequivalent: von Bleiweiss 52 Theile; von Zinkoxyd 16 Theile; von Eisenoxyd 32 Theile um alle chemische Wirkung ganz in 100 Theilen Leinöl zu befriedigen, welche trocknen.

Die Anstreicher gebrauchen nun für eine gute Bleifarbe 6 Theile Leinöl auf 17 Theile Bleiweiss und 4 Theile Leinöl auf 10 Theile Bleiweiss, d. i. also auf 100 Theile Leinöl 280 und 250 Theile

Man wendet also viel mehr Bleiweiss an, als zur Bildung aller Seifen erfordert wird und solche Farbe hat noch eine ansehnliche Menge lederartigen Linoxyn, ist selbst nach dem Trocknen lederartig und nicht bröcklich. Selbst unter diesen Umständen entsteht die Verseifung der Leinölsäure also nicht.

Was nun die Bleiweissfarben betrifft, so ist mein allgemeines Urtheil, dass die Palmitinsäure, Myristinsäure, Elainsäure darin mehr oder weniger Pflaster bilden. Linoxysäure wird nicht gebildet, sondern lederartiges Linoxyn, welches das Bleiweiss als Pulver einschliesst. Hat man gekochtes Leinöl mit Bleioxyd gekocht, Bleiweiss eingemischt, dann befinden sich linoxysaures Blei und Anhydrid von Leinölsäure eingemengt. Eine solche Farbe ist etwas härter, als wenn bleioxydfreies Oel gebraucht wird.

Für die Mennigfarben gilt etwas ganz anderes, sie sind hart und haben viel linoxysaures Blei eingemengt. In der Praxis gebraucht man auf 100 Theile Leinöl 200 Theile Mennige, welches fünfmal so viel ist, als der ganze Chemismus zur vollkommenen Pflasterbildung als Maximum erfordert. Mennige ($Pb_4 O_5$) giebt Sauerstoff ab und bildet eine ganz andere Farbe, wie jede Basis thut, die keinen Sauerstoff geben kann.

Was wird nun von den Zink- und Eisenfarben im Vergleich zu den Bleifarben?

Ich habe drei Untersuchungen vorgenommen.

Die Farben waren 11 Monate alt und mit gekochtem Leinöl, welches 2,6 pCt. Bleioxyd beim Kochen erhalten hatte. Die Bleifarbe war etwas härter als die Zink- oder Eisenfarbe, aber alle drei waren lederartig. Jede für sich wurde vom Bleche abgenommen, zuerst mit Alkohol und Schwefelwasserstoff, dann mit Alkohol und Schwefelammonium digerirt. Von allen dreien erhielt man ein Gemenge von fetten Säuren in Auflösung, welches durch Kali roth wurde. Also ist in allen dreien etwas Linoxysäure anwesend, aber die grösste Menge $^4/_5$ ungefähr blieb in Alkohol unauflösslich und war lederartig (vermischt mit den Schwefelmetallen). Also ist die Masse Linoxyn, vermischt mit dem Anhydrid der Leinölsäure, welches beim Kochen des Oels entstanden ist.

Ob eine Spur Linoxysäure durch Zinkoxyd oder Eisenoxyd gebildet ist, habe ich nicht sehen können, da gekochtes, 2,6 pCt Bleioxyd haltendes Oel gebraucht war.

Ob nun Zinkoxyd oder Eisenoxyd sich ganz oder theilweise der frei werdenden Palmitinsäure, Myristinsäure und Elain-

säure verbinden, ist mir unbekannt geblieben. Sie stehen darin jedenfalls dem Bleioxyd nach.

Dass von chromsaurem Blei, schwefelsaurem Blei, schwefelsaurem Baryt und von vielen andern Salzen nichts abgeschieden wird, wenn sie mit trocknenden Oelen als Pulver aufgenommen sind, ist deutlich.

Mit Salzen, welche schwache Säuren haben, ist es ganz anders. Neutrales essigsaures Blei giebt, in Leinöl gekocht oder bei 100° erwärmt eine Bleiseife; die Essigsäure entweicht dabei.

Essigsaures Kupfer (Grünspan) verliert ebenfalls die Essigsäure beim Kochen mit Leinöl. Schon der Geruch von trocknenden grünen Farben überzeugt uns davon. Und durch die Zeit wird selbst das Kupferoxyd in Kupferoxydul theilweise verwandelt, wodurch die grüne Farbe nach einiger Zeit dunkler wird.

Die Untersuchung hat mich nun gelehrt, dass es am zweckmässigsten ist, das Leinöl mit Bleioxyd zu kochen und dann die Pulver einfach hinzu zu mischen. Es ist jedoch nöthig, etwas mehr als 9 pCt. Bleioxyd hinzu zu fügen, um die frei werdenden Palmitinsäure, Myristinsäure und Elainsäure zu binden, wozu andere Metalloxyde viel weniger im Stande sind. Wenn auch 9 pCt. Bleioxyd zur Bildung der drei Pflaster hinreichten, so musste doch sicherlich mehr nöthig sein ein jedes Theilchen frei werdender Fettsäure in vollständige Berührung damit zu bringen, was aber nicht möglich ist, wenn nur 1 Aequivalent Bleioxyd gegenwärtig ist.

Das deckende Vermögen der Farben.

Die Ursache, weshalb man Holz oder andere Gegenstände anstreicht, ist zweifach. Zuerst will man dieselben decken, oder verbergen, alsdann conserviren. Wie wird man das durch Farbe erreichen? Eine chemisch gut bereitete Farbe bedarf dazu farblose Zusätze, denen man dann Farbstoffe nach Belieben beifügen kann. Als das beste Grundbedeckungsmittel für verschiedene Gegenstände halte ich das Bleiweiss mit Leinöl und zwar hat jedenfalls das holländische vor allen andern Sorten der Vorzug, dessen Bereitung bekanntlich durch Leitung von Essigdämpfen, Luft und Kohlensäure in Kammern, worin sich Bleiplatten befinden, ausgeführt wird.

Der Unterschied des deckenden Vermögens zwischen holländischen und französischen Bleiweiss liegt nicht in der Form oder Grösse der Theilchen oder in der Zusammensetzung, welche sich

untereinander nicht viel unterscheidet, sondern in der Dichtigkeit so dass man nach Stein aus Densitätsbestimmungen des Bleiweisses direct das deckende Vermögen ableiten kann.

Das deckende Vermögen der mit Oelen vermischten Farbestoffen ist nun nach verschiedenen Ansichten folgendes:

1) Keine weisse Substanz besitzt mehr deckendes Vermögen als Bleiweiss. Das holländische ist am besten. Das französische steht ihm nach, weil es krystallinisch ist.
2) Dem Bleiweiss kann eine ansehnliche Menge feiner Schwerspath zugesetzt werden, ohne dass das deckende Vermögen vermindert wird. Es scheint selbst, dass ein Zusatz einer geringen Menge Schwerspath zu holländischem Bleiweiss das deckende Vermögen erhöht.
3) Zinkweiss besitzt ein geringeres deckendes Vermögen als Bleiweiss im Verhältniss von 3 : 5. Streicht man dreimal mit Bleiweiss an, so ist dies ebenso gut, als wenn man fünfmal mit Zinkweiss streicht.
4) Reiner Schwerspath mit Leinöl vermischt, deckt im Ganzen nicht; man erhält eine durchscheinende Lage. Delaurier und Asselin haben künstlich bereiteten schwefelsauren Baryt empfohlen.
5) Schwefelsaures Blei deckt viel weniger als Bleiweiss und kann dies nicht ersetzen, auch steht es hinter Schwerspath, um als Zusatz zu dienen.

Das Decken kann man übrigens füglich der Praxis überlassen da viele andere Deckmittel im Gebrauche sind, namentlich wo es auf die Farbe nicht ankommt z. B. rothes Eisenoxyd u. s. w. Keinenfalls findet indess beim Decken eine Verseifung oder eine chemische Verbindung statt sondern nur eine einfache Vermischung des Oels mit der Substanz.

Das Zinkweiss wird durch Schwefelwasserstoff nicht braun oder dunkler gefärbt, wie das Bleiweiss. Es ist deshalb vortheilhafter dasselbe für Gegenstände zum Anstreichen zu benützen, welche der feuchten Luft ausgesetzt sind. Im Dunkeln wird übrigens die Farbe auch dunkler, da von der Leinölsäure rothe Linoxysäure gebildet wird.

Das Härtermachen der Farben.

Durch chemische Mittel lässt sich die Farbe härter machen, welches vom Trocknen sehr unterschieden ist. Trockene Farbe ist

diejenige, welche nicht mehr klebt; harte, welche mehr Widerstand bietet.

Die kleine Menge Bleioxyd, welche man beim Kochen des Oels hineinmischt, leitet die Trennung und das Trocknen ein, sowie es auch die Bildung von Linoxyn befördert. Die kleine Menge Bleioxyd bildet aber auch leinölsaures Bleioxyd, welches trocken, hart und bröklich wird.

Je mehr Bleioxyd man daher beim Kochen des Leinöls hineinmischt, desto härter wird die Farbe. Ein anderes Mittel ist Mennige, worüber früher schon gesprochen.

Es giebt übrigens noch andere Mittel, um die Farbenlage dauerhafter zu machen, denn man verlangt von der Farbe stets eine gewisse Elasticität. Beim Holze um das Einschrumpfen bei der Trockenheit und das Biegen bei feuchtem Wetter zu verhüten. Bei Metallen ebenfalls um das Einschrumpfen und Ausdehnen bei höherer und niedriger Temperatur zu verhüten, so dass die Farbe keine Risse bekommt und abspringt.

Ein Gemenge, welches gut bereitet ist und welches eine bestimmte Quantität Pulver enthält, so dass es gut ausstreichbar ist, kann so leicht nicht spröde werden, es sei denn, dass diese Lage am Beginne der Zerstörung angelangt ist d. h. wenn alle organischen Einmischungen anfangen, zerlegt zu werden und in der Zersetzung fortschreiten.

Es ist daher sehr erklärlich, dass man durch Pulver sehr harter Gegenstände, die zum Anstreichen dienende Farbe auch dauerhafter machen kann.

Die äussersten Farben eines Anstriches sind allerlei Reibungen ausgesetzt. Der Regen reibt, und der Sand, der aufweht. Je mehr hartmachendes Pulver in die Farbe incorporirt wird, desto weniger nachtheilig die Wirkung aller dieser Reibungen ist. Wird von der äussersten Lage der Farbe etwas abgescheuert, die harten Theilchen, welche dann zu Tage kommen und die in der Farben lage eingeklemmt bleiben, bieten den reibenden Ursachen kräftigen Widerstand.

Auch das Oxydiren im Sinne der Verwesung, welche eintritt, wenn die Farbe ganz trocken ist, wird durch Incorporation harter Theile vermindert, da sie die Luft mehr oder weniger abschliessen.

Wir wollen nun die ungleichartigen Substanzen mit Sachkenntniss untersuchen, welche in neuerer Zeit empfohlen sind.

Unwahr sind alle Behauptungen, dass man von blos gekochtem reinem Leinöl durch Eisenmennige, Zinkweiss, Zinkgriess u. s. w. dauerhafte Farben erhalten kann! Das Leinöl muss entweder Bleioxyd enthalten oder erhalten und ich weiss desshalb nichts besseres zu empfehlen, als solches gekochtes Leinöl anzuwenden, welches mit Mennige gekocht und während des Kochens 3 pCt. Bleioxyd erhalten hat und überdies noch eine gewisse Menge Metalloxyd zur Pflasterbildung.

Wer von dieser Basis abweicht, der muss hierbei in den Wirrwarr der unendlichen Siccative gerathen, denn eine bessere Farbe erhält er nicht. Man kann mit Zinkoxyd, Eisenoxyd und noch andern Stoffen Farben erhalten; aber ohne Kochen mit Mennige und Zusatz einer gewissen Menge Bleioxyds ist die Farbe nicht zu gebrauchen.

Bleiweiss, Mennige, Bleioxyd hinzugesetzt, decken sehr gut aber keines wird hart.

Zinkoxyd erhärtet nicht, giebt aber eine weisse Farbe, welche durch Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird, sofern sie Zink oxyd aber kein Bleioxyd enthält.

Zinkgries (metallisches Zink mit etwas Oxyd) kann keinen Vortheil bieten.

Eisenmennige enthält $^1/_4$ Kieselsäure welche hart ist, besonders Eisenoxyd. Der Eisenmennig ist ein vorzügliches Mittel, sofern Bleioxyd zugesetzt wird. Man gebraucht Eisenmennig mit rein gekochtem Leinöl etwa 3 pCt. Bleioxyd enthaltend.

Diamant-Farbe. Enthält Blei mit Eisenoxyd, worin sehr viel Kieselsäure enthalten ist und giebt eine harte Farbe.

Die Eisenfarbe ist Bleiweisshaltend und in sofern gut.

Der Schwerspath macht die getrocknete Lage hart. Das darin enthaltene Zinkmetall kann dem Rosten Einhalt thun.

Ich habe bei allen den Geheimmitteln nothwendig aus dem Gesichtspunkte der Wissenschaft und Technik mir die Frage stellen müssen, ob man nicht diese Beimischungen ganz entbehren könne? Die Wissenschaft muss, wenn sie ihre Pflicht thun will, Geheimmittel so viel als möglich aufklären und die Erfahrung über dieselben setzen.

Die Basis ist also, dass auf 100 Theile gut gekochten Leinöls eine gewisse Menge Bleioxyd oder eine andere Metallbasis für eine gute Farbe nöthig ist. Alsdann setzt man der Farbe ein unschuldiges Pulver, fein gemahlen hinzu, nach der Farbe

welche man wünscht und zwar soviel, dass sie sich gut streichen lässt und man braucht nicht weiter die Geheimmittel.

Ich habe folgende Mischungen gemacht und damit gestrichen. Sie wurden im Anfange meiner Untersuchung bereitet, als ich noch nicht wusste, was Farbe war. Ich gebrauchte gewöhnliches gekochtes Leinöl des Handels, welches 2,6 pCt. Bleioxyd enthält.

In allen folgenden Mischungen denke man sich 100 Th. des Oels.

No.	Th. Mennige und	Th.	
1	gekochtes Leinöl.		
2	5 Theile Mennige.		
3	5	200	feinen Sand
4	5	50	gebrannte Pfeiffenerde
5	25	50	do.
6	25	50	do. und 40 Th. Sand
7	5	40	Eisenmennig von Auderghem
8	25	40	do.
9	20	100	do.
10	40	100	do.
11	65	100	do.
12	90	100	do.
13	120	100	do.
14	20	50	Pulyer von rothen Dachpfannen
15	40	50	do.
16	65	50	do.
17	90	50	do.
18	120	50	do.
19	120	100	do.
20	20	100	Pulver von Thoneisenstein
21	40	100	dO.
22	65	100	do.
23	90	100	do.
24	120	100	do.
25	20	100	Pulver von Lapis haematites
26	120	100	do.
27	65	100	do.
28	90	100	do.
29	120	100	do.
30	40	100	Pulver von Magnet-Eisenstein
31	40	100	Pulver von blauem Backstein.
32	40	100	Pulver von Schiefer
33	40	100	Pulver von rothen Dachpfannen.

Diese Farben wurden auf eisernen Platten ausgestrichen, welche theils mit Schwefelsäure gereinigt, theils nngereinigt waren. Es wurde damit am 14. Mai begonnen und bis zum 18. Mai beendigt. Am folgenden Tage waren sie ausser dem Oele allein Nr. 1 alle trocken.

Nr. 2 hat als Farbe keinen Werth, sie deckt zu wenig, ebenso Nr. 3, 4, 5, 6.

Nr. 7 und 8 sehr gut, vorzüglich Nro. 8.

Nr. 9—13 sehr gut, es ist kein Unterschied zu sehen.

Nr. 14—19 decken im steigenden Maasse.

Nr. 20—24 ebenso.

Nr. 25—29 decken ausgezeichnet.

Nr. 30—33 ebenso.

Es war am 5. März 1865, wo ich dies abschloss, kann daher kein definitives Urtheil über das Verhalten der Farben gegen Wind und Wetter abgeben, denn die Farben sind noch zu jung, um sie aus diesem Gesichtspunkte zu beurtheilen. Ich kann nur bemerken, dass viele darunter sind, welche eine grosse Härte anzunehmen scheinen.

Einige der Farben waren zu dick, es verdient aber doch bemerkt zu werden, dass auch die dickste sowohl, wie die dünnsten auf Eisen gleich gut anhafteten.

Die eisernen Platten waren alle nur an einer Seite gestrichen, nicht an der andern und hatten Monate lang in Wind und Wetter, Regen und Sonnenschein gestanden. Die nicht gestrichene Seite war bei allen mit einer dicken Rostlage bedeckt und auf der gestrichenen Seite sieht man keine Spur von Loslösen der Farbe oder von Rost.

Viele Umstände sind also für eine gute dauerhafte Farbe nicht nöthig. Drei Dinge halte man aber fest:

1) Gekochtes Leinöl, gut bereitet und 2—3 pCt. Bleioxyd enthaltend.
2) Etwas Bleioxyd als Pulver hinzuzufügen. Wie viel wird die Erfahrung lehren, wenn man Leinöl kennt. Mennige halte ich für das beste.
3) Ein hartes indifferentes Pulver, so fein als möglich in die Farbe hineinzumischen und so viel, dass die Farbe noch gut ausgestrichen werden kann.

Das Verfahren, Sand auf den letzten Anstrich zu bringen,

ist nicht neu. Es befördert die Dauerhaftigkeit. Diese Methode wird aber wenig befolgt.

In einer Anleitung zur Aufstellung von Berechnungen für Zimmerarbeiten von Bracxs finde ich angegeben, dass man für Farben an pulverförmigen Substanzen auf 100 Theile Oel gebraucht:

Bleiweiss	283	Theile	Mennige	200	Theile
Chromgelb	250	„	Schwarz	10	„
Chinesischgelb . .	192	„	Berliner Blau . .	100	„
Gelben Oker . . .	192	„	Harzblau	100	„
Braunen Oker . .	192	„	Friesisch Grün . .	200	„
Köllnische Erde . .	167	„	Bremergrün . . .	167	„
Ungebrannten Umbra	135	„	Grünspan	167	„
Gebrannten Umbra .	135	„	Parisergrün . . .	200	„
Todtenkopf . . .	167	„	Terra verta . . .	200	„
Vermillion	167	„	Chromgrün . . .	333	„

In allen diesen Vorschriften ist keine einzige chemische Grundlage, ich habe sie aus der Praxis genommen, so wie sie für gute deckende Farben dienen.

$^1/_{10}$ Schwarz für dcs Oel giebt eine arme Farbe, die nur durch ihren Gehalt an gekochten Oels wirkt, welches Bleioxyd enthält.

Der Umbra (135) der gelbe und braune Oker (192) sind als Farbestoffe von gleichem Werthe.

Berlinerblau und Bergblau (jedes à 100) Bremergrün, Grünspan (jedes 167) sind zu dieser Menge durch nichts gerechtfertigt, dem Chromgelb (250) und Chromgrün (333) gegenüber.

Todtenkopf und Vermillion (167) unterscheiden sich vollkommen untereinander und Bleiweiss (283) und Mennige (200) sind ganz und gar willkürlich.

Man sieht hieraus vollständig, dass die Technik in dieser Hinsicht keine Richtschnur hat.

Aber ein allgemeines Resultat fliesst daraus hervor, nämlich: Man vermische mit gut gekochtem Leinöle, was man verlangt und soviel man verlangt, es wird eine brauchbare Farbe geben, wenn sie auf 100 Theile Oel 100, 200—300 Theile einer pulverförmigen Substanz eingemischt enthält.

Ich bemerke indess hier noch, dass viele der hier genannten Farben so gemischt sind, um zu färben und zu decken und nicht blos eine dauerhafte Farbe zu geben, ferner dass viele schon gemischte Farben gebraucht werden und hier von jeder Farbe besonders Vorschriften gegeben sind.

Oel-Cemente.

Oel-Cemente (Kitte) sind Gemenge von gekochtem Leinöl mit festen Substanzen. Das dazu nöthige Leinöl muss alt und gut gekocht sein.

Man erhält einen sehr hart werdenden Cement, wenn man 1—12 pCt. Bleiglätte, 7—8 pCt. Leinöl und Sandsteinpulver vermischt. Nach 24—48 Stunden ist die Mischung fest, nach einigen Wochen hart und nach einem halben Jahre giebt es, mit Stahl geschlagen, Funken.

In Stelle des Leinöls bedient man sich auch des Colophoniums, so dass man nun den Kitt ausgiessen kann. Talg oder Leinöl 16—18 Loth wurden 100 Pfd. Harz zugesetzt. Diesem geschmolzenen Gemenge setzt man das doppelte Gewicht Kreide oder Kalksteinpulver zu, das 6—8fache Gewicht Sand und 16 Loth fein zertheilten geschnittenen alten Schiffstau.

Eine andre Vorschrift empfiehlt 65 Theile Kreide, 34 Theile Colophonium, 1 Th. Terpentin zusammenzuschmelzen und erkalten zu lassen. Davon nimmt man 60 Th. und sobald es geschmolzen, werden 120 Pfund Sand und 5 Pfund Steinkohlentheer eingemischt. Die Masse wird so hart wie Stein und ist von Lowitz.

Glaserkitt bereitet man aus Oelfirniss mit Bleiweiss, Zinkweiss und Kreide, oder Kreide allein, oder auch wohl gelöschtem Kalk. Vor dem Gebrauche muss man ihn erwärmen, wodurch er sich besser gebrauchen lässt.

Nach Stephenson ist ein Kitt aus 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. gelöschtem Kalk und 1 Th. Sand mit Leinölfirniss vermischt, vorzüglich.

Varrentrapp[1]) empfiehlt eine Sodaseife mit Alaun zu präcipitiren und diese Alaunseife in warmem Leinölfirniss aufzulösen. Dieser Kitt soll sehr hart werden.

Marteaux und Robert[2]) empfehlen einen Kitt für die Verbindung von Röhren bei Dampfmaschinen aus 100 Th. Braunstein, 12 Th. Reissblei, 5 Th. Bleiweiss, 3 Th. Mennige, 3 Th. Thon. Von diesem gut vermischten Pulver werden 7 Th. mit 1 Th. gekochten Leinöls vermischt und zusammen erwärmt.

Ferner ist ein guter Kitt für Dampfkessel und Gasröhren: 6 Th. Reissblei, 3 Th. gelöschter Kalk, 8 Th. Schwerspathpulver und 3 Th. gekochtes Leinöl. Er übertrifft den Mennigkitt.

1) Wachner's Technolog. 1863 S. 522.
2) Polyt. Centralblatt 1860 S. 1133.

Ferrugine alumineuse ist eine Sorte Kitt, um Mennige oder Bleiweisscement zu ersetzen zum Dichtmachen von Dampfröhren etc., auch zum Anstreichen. Derselbe stammt von Bouchard & Co. in Paris. Er verträgt 300° C. Hitze ohne zu fliessen oder zu blättern. Mit demselben Gewichte soll eine 4mal grössere Oberfläche durch diesen Kitt bedeckt werden, als durch eine Mennigfarbe. Die Zusammensetzung ist unbekannt.

Ich glaube, dass es überflüssig ist, über den chemischen Prozess des Hartwerdens der Kitte etwas zu sagen, weil dieses aus dem früher Mitgetheilten deutlich hervorgeht.

Das Anstreichen.

Der Zweck des Anstreichens ist, die Gegenstände den Einflüssen der Atmosphäre zu entziehen, so wie der Oberfläche eine bestimmte Farbe zu ertheilen.

Sind die Einflüsse der Atmosphäre stets dieselben, so würde die Frage zuerst nach einer guten Farbe für die Art der Gegenstände sein, welche den Einflüssen entzogen werden müssen. Man hat mit zwei Hauptklassen zu arbeiten: mit Metallen und Holzarten. Es ist einleuchtend, dass diese beiden Hauptklassen nicht eben gut durch dieselben Beschützungsmittel den Einwirkungen der Atmosphäre entzogen werden können. Das Anstreichen ist das Auftragen einer dünnen, mehr oder weniger undurchdringlichen, auswendig bedeckenden Lage und insofern würden Metalle und Holz wohl durch dieselbe mehr oder weniger undurchdringliche Lage beschützt werden, aber die Frage ist:

a. haftet derselbe Anstrich eben so gut auf Metalle als auf Holz? Wo nicht, dann ist dieselbe Farbe für beide nicht gleich gut;
b. wie wirken die Bestandtheile der Farbe zurück auf Holz und Metalle? Ist dies wieder verschieden, dann ist dieselbe Farbe in beiden Fällen wieder nicht gleich gut.

Die atmosphärischen Einflüsse sind aber nicht in verschiedenen Jahreszeiten, sowie auch nicht in verschiedenen Climaten dieselben, nicht dieselben im Hause und ausser dem Hause, nicht dieselben an der Sonnenseite und im Schatten, und diese Verschiedenheit macht die Frage sehr complicirt. Wärme und Licht greifen alle in der Luft befindlichen organischen Gegenstände an, und wo diese stärker sind, werden die Gegenstände schneller zerstört. Feuchtigkeit dringt stets mehr oder weniger durch dünne Schichten

hin, und bedeckt sie dünne Lagen Holzsorten, so wird die folgende Wärme eine Trennung bewirken können, und ist es ein metallischer Gegenstand, welcher durch Luft und Feuchtigkeit rosten kann, so ist die Trennung des Anstriches davon die unvermeidliche Folge.

Wärme und Licht, welche die Wirksamkeit des Sauerstoffs der Luft befördern, machen durch die Zeit die Lagen der Farbe dünner, oxydiren die Farbe, welche dann sich in Kohlensäure und Wasser verwandelt und unsichtbar wird. Es muss daher die Farbe nach einiger Zeit erneuert werden. Feuchtigkeit im Holze und Feuchtigkeit und Luft zu den Metallen tretend, verursachen eine Trennung der Farbelagen in Masse. Es ist also höchst nöthig, dass das Holz, welches angestrichen werden soll, trocken sei, denn das nasse Holz verliert sein Wasser bei höherer Temperatur; das Verdampfen des Wassers durch die Farbelage ist erschwert und das Abblättern der Farbe ist die unvermeidliche Folge. Und was die Metalloberflächen betrifft, welche angestrichen werden sollen, so müssen sie erst sauber geputzt werden, sonst ist ein dauerhafter Zusammenhang der Farbenlage unmöglich.

Unter den verschiedenen Holzarten giebt es nicht zwei, die sich, was den Anstrich betrifft, ganz gleich verhalten. Die härtesten und trockensten Holzarten werden sich unter denselben Einflüssen viel günstiger zeigen, als die weicheren und für Feuchtigkeits-Anziehung geneigteren.

Und was die Metalle betrifft, so stehen die, welche leicht oxydirt werden, sehr hinter denen, die für Oxydation in der Luft sehr empfänglich sind.

Um die Sache nicht unnöthig zu compliciren, nenne ich Holz dasjenige, was ganz trocken ist, wenn es gestrichen werden soll.

Holz. Es giebt keinen organischen Körper, der nicht mehr oder weniger sich in Bewegung befindet, d. h. etwas anderes wird, um schliesslich unterzugehen, d. h. in Kohlensäure und Wasser verändert zu werden, nachdem er vielerlei Metamorphosen durchgemacht, Säuren, sogenannte Humussäuren gebildet hat, welches gelbe, braune und schwarze Substanzen sind, deren saure Eigenschaft auf den Körper von Einfluss ist, mit welchem sie in Contact sind. Die Vermoderung des Holzes ist ein Oxydationsprozess, dessen Natur ist: Bildung der genannten Säuren; sauerstoffärmere Körper, welche in hohem Maasse reducirend sind.

Dass Holz, wenn es den atmosphärischen Einflüssen entzogen

wird, eine grosse Dauerhaftigkeit besitzt, hat Berzelius bezeugt.[1] Er hat nämlich nachgewiesen, dass in Schweden hölzerne Häuser 300 Jahre lang schon bestanden haben. Wenn dies nun auch die Holzarten betrifft, welche mit Terpentin, mit jeder organischen Bewegung entgegenstrebenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen durchdrungen sind, wie Kreosot und andere analoge kohlenstoffreichere Verbindungen die organische Bewegung hemmen können, so ist doch die Regel, dass das Holz, vorzüglich das von lockerem Zusammenhange, geneigt ist, gern Feuchtigkeit aufzunehmen und daher gegen die Einflüsse der Atmosphäre von wenig Bestand ist, in deren Folge die Verschiebung der Theile vor sich geht und dann, nachdem es die Humusbildung durchlaufen, zerstört wird.

Könnte man das Holz ganz und gar dem oxydirenden Einflusse der Atmosphäre, dem Einflusse des Lichts und der Luft entziehen, so wäre seine Dauer mehr gesichert, aber doch nur bis später verschoben. Die Steinkohlen sind ein Beweis davon, denn die Pflanzenreste, mit Holz in der Hauptsache eins, welche, während sie dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit entzogen waren, durch ihren Verbleib in tieferen Erdlagen, doch in unaufhaltsamer chemischer Bewegung verkehrt haben, bis sie geworden sind, was sie sind, werden nach Jahrhunderten wiederum etwas ganz andres sein, als sie jetzt zeigen.

Das Anstreichen von Holz erstreckt sich aber nicht über lange Perioden, es kann unmöglich die innere chemische Bewegung, wobei alles, was organisch ist, zu Grunde geht, hemmen; es will nur die Einwirkungen der Atmosphäre mässigen und dadurch dauerhafter machen, was in seiner Art den Keim des Unterganges in sich trägt.

Die allgemeinen Bedingungen einer guten Farbe für Holz sind:

1) Die Farbe muss dünn genug sein, um gut ausgestrichen zu werden und nach dem Ausstreichen zu einer gleichmässigen Lage sich verbreiten, ohne abzufliessen.
2) Sie muss nach dem Auftragen bald fest werden und eine undurchdringliche Lage bilden.
3) Die Lage muss fest an der Oberfläche des gestrichenen Gegenstandes kleben.
4) Sie muss die Farbe des gestrichenen Gegenstandes dem Auge entziehen, d. h. sie muss genug decken.

[1]) Lehrbuch Bd. 7. S. 256. 1838.

5) Sie muss die gewünschte Dauerhaftigkeit zeigen.

Ein einmaliges Anstreichen kann das Holz natürlich nicht decken, man bringt deshalb gewöhnlich dreimal Farbe darauf. Die äusserste dient dazu, um dem Gegenstande Farbe und Ansehen zu geben, die mittlere, um gut zu decken, und die unterste erste, damit die Farbe gut haftet.

Es muss deshalb der erste Anstrich dünne sein, d. h. wenig pulverförmige Theile enthalten; reines gekochtes Leinöl wird dazu meistens gebraucht. Es zieht theils ins Holz, theils bleibt es auf der Oberfläche, und da nun alles fest wird, deckt der zweite Anstrich um so besser. Man muss deshalb keine zweite Decke auftragen, ehe die erste nicht vollständig trocken ist. Will man eine glatte Oberfläche haben, so reibt man die zu streichenden Gegenstände mit Bimstein und Wasser und setzt zuletzt einen Firniss darauf. Oelfirnisse, welche Terpentinöl enthalten, trocknen sehr langsam. Sie kleben Monate lang und das Terpentinöl muss erst verdampft oder verharzt sein, ehe das Linolein kräftig oxydirt werden kann.

Noch eine Bemerkung. Das rothe Eisenoxyd ist ein intermediairer Körper zur Oxydation organischer Gegenstände. Es fungirt in der Ackerkrume z. B. als kräftig zerstörendes Mittel, indem es an organische Stoffe Sauerstoff abgiebt, um dann später wieder Sauerstoff aufzunehmen.

In der Farbe sieht man von dieser Eigenschaft des freien rothen Eisenoxyds nichts und von der Farbe mit demselben auf Holz ebensowenig.

Die schwedischen Häuser, von denen Berzelius spricht, werden mit einer Eisenfarbe bedeckt. Es scheint also, dass man für Holz ebensogut Eisenfarbe gebrauchen kann. Die Ursache liegt beim Eisenoxyd, wenn es zur Farbe gebraucht wird, in der Abwesenheit von Wasser. Wo Wasser ist, findet die Desoxydation des Eisenoxyds und die Oxydation der organischen Stoffe statt; bei dessen Abwesenheit nicht.

Eisen. Ich habe die vorstehende Untersuchung aus dem Gesichtspunkte angefangen, so viel wie möglich eine gute Farbe zu erhalten, wodurch Eisen vor dem Rosten geschützt wird, und habe bis jetzt noch kein Wort darüber gesprochen. Ich will daher kurz mittheilen, was ich gefunden.

I. Das Rosten. Eisen, Zink und Kupfer der Luft ausgesetzt, verlieren die reine Metall-Oberfläche, welche sie gehabt haben.

Das Eisen wird mit einer Lage Eisenoxydhydrat, das Kupfer und Zink mit einer Lage kohlensaurem und Hydrat der Metalle bedeckt. Beim Kupfer ist die Einwirkung der Atmosphäre so langsam, dass man im Grossen keine Mittel zur Verhütung der Oxydation anwendet. Beim Zink aber und vorzüglich beim Eisen geht die Einwirkung weit schneller vor sich. Es sind Metalle, welche das Wasser unter Einfluss einer Säure in der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, wobei der Wasserstoff entweicht und der Sauerstoff desselben sowie der freie Sauerstoff der Luft an die Metalle tritt, ebenso Kohlensäure, denen man in neuerer Zeit noch Ozon, Spuren von Salpetersäure und andere Stoffe hinzugefügt hat.

Wie jede chemische Wirkung, so ist auch das Rosten von einer electrischen Spannung in dem rostenden Gegenstande begleitet. Ein eisernes Object kann zuweilen sehr lange blank bleiben, wenn aber auf einer Stelle das Rosten angefangen hat, so breitet sich dasselbe gewöhnlich sehr schnell über die ganze Oberfläche aus.

Beim Anstreichen von Eisen ist es also nöthig, darauf zu sehen, dass nirgends ein Theil, der mit dem Ganzen eine metallische Verbindung hat, ein einzelner rostender Fleck entsteht, denn dadurch kommt das Ganze in den Zustand, viel leichter zu rosten. Es ist also nöthig, vorher die zu streichenden Theile sauber zu reinigen und dann das am meisten in die Augen fallende gut in der Farbe zu erhalten.

Ist nirgends eine rostende Stelle an dem ganzen Object zu sehen, dann wird eine dünne Lage Farbe das Eisen noch beschützen können, während, wenn hier und da rostende Flecken sich befinden, die dünne Lage Farbe nicht mehr schützen kann.

Für die Erhaltung der Gegenstände ist es also eine Hauptsache, alle Rostflecke, von welcher Art sie auch sein mögen, so schnell als möglich im Fortschreiten des Rostens zu hindern. Daher sind die Stellen, wo Rost entstanden, sogleich wieder zu streichen, und muss man nicht warten, bis alle Farbe verschwunden ist, um das Ganze aufs Neue mit Farbe zu bedecken.

Hieran schliesst sich die Methode, welche man anwendet, um ein Metall durch ein anderes zu schützen, nämlich das zu schützende Metall in einen electrischen Zustand zu bringen, worin es weniger angegriffen werden kann. Bänder von Zink oder Eisen um das Kupfer der Schiffe gelegt, conserviren das Kupfer (die bekannte Entdeckung H. Davy's) und stählerne Messer und andere Gegenstände hat man durch Zinkbänder ebenfalls gegen Rosten geschützt.

Das Anbringen von Zinkstücken an grosse eiserne Gegenstände, wodurch eine innige Metallverbindung entsteht, kann nicht anders als sehr nützlich sein. Es entsteht zwischen Zink und Eisen eine galvanische Wirkung, wobei das Zink eher oxydirt werden soll, und das Eisen gegen Rost geschützt wird.

Ein solch galvanisches Mittel muss dann auf das blosse Eisen gebracht werden. Das Zink wird nicht gestrichen wohl aber alles Eisen. Hier und da eine Stück Zink ist hinreichend, man kann dasselbe an verborgenen Stellen befestigen, der Form schaden sie also nicht.

Dies führt mich zu den meist angegriffenen Stellen jedes grossen Eisenwerkes, nämlich da, wo zwei Stücke Eisen zusammen verbunden werden. Wenn man aus einem Plättchen Platina zwei Stücke macht und taucht man sie, beide an die Enden des Drahts eines Galvanometers befestigt, in dieselbe Flüssigkeit, so hat man sogleich einen Strom.

Zwei Stücke gegossenes Eisen, in derselben Fabrik, ja von derselben Schmelzung gegossen, thun gleich dasselbe, und die galvanische Wirkung wird um so stärker sein, je mehr Unterschied in der Zusammensetzung von zwei Stücken Eisen herrscht.

Schrauben, Nägel, Sägen von zwei Stücken Metall, da ist die Stelle, wo das Rosten anfängt und sich von da aus weiter verbreitet. Und die Verbindungstellen von grossen eisernen Gegenständen sind es vorzüglich, die man schützen will und muss.

Ich glaube, dass man die Verbindungsstellen im allgemeinen beim Zusammenfügen der Stücke zu wenig beachtet und dass man glaubt, die äussere Bedeckung sei hinreichend, und die man durch wiederholentliches Anstreichen zu erreichen denkt.

Aus dem Gesichtspunkte der Dauer eines ganzen Gegenstandes meine ich, es sei besser, die grossen Stücke über ihre Oberfläche nicht anzustreichen, aber alle Verbindungsstellen gut zu versehen, als umgekehrt.

Zwischen einer eisernen Schraube und der eisernen Mutter ist also immer galvanische Wirkung; aber es dringt auch dazwischen die atmosphärische Feuchtigkeit, wenn auch die Schraube gut zu schliessen scheint.

Die erste und vornehmste Sorge muss also beim Ineinanderstellen der Stücke beobachtet werden: *Principiis obsta, sero medicina paratur.* Sind beim Ineinanderfügen der äussersten Enden zweier Eisenmassen die Enden verrostet, so muss zuerst

der Rost entfernt werden; ebenso von den Löchern der Nägel, von den Nägeln, von Schrauben und Muttern und nach der Entfernung muss auf beiden Oberflächen, welche zusammen in Berührung kommen sollen und welche man später mit dem Farbepinsel nicht mehr erreichen kann, eine Lage schützenden Stoffes angebracht werden, welche so lange dauert, als die beiden Oberflächen der zwei verbundenen Gegenstände zusammen Contact haben. Es muss diese Lage jedoch so dick sein, dass alle offenen Zwischenräume gefüllt werden, was bei Schrauben, Muttern und Nägeln nicht schwer ist, aber bei grossen zu verbindenden Stücken geeigneter Mittel erfordert, um die anschliessenden Flächen luft- und wasserdicht zu machen.

Die hierzu dienende Substanz braucht nicht alle Eigenschaften der Farbe zu haben, welche über die allgemeine Oberfläche des Gegenstandes gestrichen werden soll und dem Lichte und der Luft widerstehen muss. Sie muss aber unter diesen eigenthümlichen Umständen sehr dauerhaft sein. Ich glaube, dass zu diesem besonderen Zwecke eine Substanz aus der Rubrik der Theerbestandtheile angewendet werden muss und namentlich aus der der Steinkohlentheer-Bestandtheile. Alle Oelfarben verwerfe ich hier, denn hat das Rosten einmal angefangen, so befördert Oel das Rosten ansehnlich. Bei Anwendung von Theerbestandtheilen kann das aber nie stattfinden.

Gute Firnisse, aus Steinkohlentheer-Bestandtheilen angefertigt, werden von der Luft sehr langsam oxydirt, verhüten dasselbe durch die Brand-Oele, welche sie enthalten und hinterlassen, wenn die Brand-Oele verflüchtigt sind, eine harzartige Schicht, welche alles ganz bedeckt und die Luft abschliesst.

Eine Bedingung muss ein solcher Firniss sicher erfüllen, nämlich, nie ganz hart zu werden. Von den Verbindungsstellen, wo eine gewisse Dehnung ist oder bei Veränderung der Temperatur die Theile sich mehr oder weniger übereinander schieben, springt diese zuückbleibende Harzlage nicht ab, auch nicht in der Kälte.

Bei grossen Eisenwerken hat man eine andere Methode, die angrenzenden Stücke zu verbinden, nämlich man erhitzt die Nägel und treibt sie heiss in die Löcher, welche in die zu verbindenden Stücke gebohrt sind. Das Eintreiben der Nägel und befestigen in das andere Ende, so wie die Bearbeitung des einen Nagelendes in einen Kopf, macht hier die Anwendung aller Farbe unmöglich.

Hier also bei solchen Werken ist der Gebrauch von Steinkohlentheer sehr zu empfehlen. Die aneinanderschliessenden Enden Eisen werden gut von Rost befreit, mit Steinkohlentheer bestrichen, gegeneinandergelegt, und wenn nun die heissen Nägel in die Löcher getrieben werden, welche auch mit Theer beschmiert werden, so wird einen Augenblick etwas Steinkohlentheer verbrennen, welches aber der Sache nicht schadet, indem der beim Verbrennen verbleibende Rückstand Harze und Kohle sind, die sich zwischen den Verbindungsstellen so unter den Köpfen der eingetriebenen Nägel befinden.

Da nun Farbe auf Steinkohlentheer schlecht hält (auch umgekehrt) der Gegenstand aber mit Farbe angestrichen werden soll, so muss der Steinkohlentheer um die Verbindungsstellen abgekratzt werden, und sogleich eine dauerhafte Farbe aufgetragen werden und swar so, dass nirgends Oeffnungen bleiben, also keine Luft und Feuchtigkeit in Risse u. s. w. eindringen können.

Was von einer vollständigen Bedeckung der zusammen zu verbindenden Oberflächen eines Eisenwerkes von Mennigfarbe zu halten ist, kann man daraus sehen, dass alle Anker in den Mauern mit Mennige bestrichen werden, aber alle später aus den Mauern wieder verrostet zum Vorschein kommen. Werden sie aber vorher mit warmem Steinkohlentheer bestrichen, so kann dies nicht stattfinden.

Wie kurz ich auch das Vorstehende behandelt habe, so glaube ich doch, die Hauptsache besprochen zu haben, empfehle nochmals die Verbindungsstellen eines Werkes möglichst sorgfältig zu behandeln, den entstandenen Rost zu entfernen, soviel man kann und zugleich oft zu streichen, da wo zwei Stücke aneinander gelegt sind.

II. Die Oberfläche des zu färbenden Metalles. Das nachtheilige Abblättern der Farbe findet beim Eisen nie statt, ausser wenn es bei nassem Wetter gestrichen oder dicke Rostflecke überstrichen wurden. Rost hat immer Wasser verdichtet. Das Wasser, abgeschieden von dem im Rost aufgenommenen chemisch gebundenen Wasser kann in Dampf übergehen und also auch die Farbe an der Stelle lösen und zwar durch Sonnenwärme. Einmal gelöst ist die Verbindung für immer aufgehoben.

Das Holz hat beim Anstreichen einen grossen Vortheil über Metall. In das Metall dringt keine Farbe ein, in Holz aber wohl. Es ist daher sehr gut, neues Holz zuerst mit gekochtem Leinöl

zu bestreichen, welches theils hineindringt, theils auf dem Holze bleibt und alles dann einen Firniss bildet. Die Farbe, welche darauf aufgestrichen wird, kann daher Zusammenhang mit der Lage Firniss erhalten, wovon ein Theil in das Holz gedrungen ist.

Eisen, wie jedes Metall entbehrt diesen Vortheil, denn Leinöl oder Farbe dringt nicht in das Metall. Die Anhaftung der beiden Gegenstände, Metall und getrocknete Farbe, bestimmt also ganz und gar den Zusammenhang.

Hieraus folgt also hinreichend, dass man zuerst beim Anstreichen von Eisen fragen muss: nicht, welche Farbe klebt am besten auf einer Farbelage, aber welche Farbe klebt am besten auf Eisen?

Und diese Frage wirft gleich grossen Zweifel auf das erste Streichen mit gekochtem Leinöl auf Eisen. Das Leinöl dringt in Holz, deshalb ist es hier nützlich. In Eisen aber kann es nicht dringen, es kann also für Eisen auch nicht den Nutzen haben, wie für Holz.

Gekochtes Leinöl trocknet schliesslich zu einem nicht sehr harten Firniss ein, es kann daher nur schädlich für das Ankleben der Farbe sein, die man auf das Eisen bringt, wenn man vorher Leinöl aufgestrichen hat. Man muss daher das Eisen gleich mit einer gut anklebenden und später hart werdenden Farbe bestreichen, auch alle Zwischenlagen vermeiden.

Nimmt man für die erste Farbenlage auf Eisen eine nicht zu dicke Farbe, so hat man auch mehr oder weniger das, was Leinöl geben kann. Das Leinöl der dünneren Farbe wird in die Poren des Eisens eindringen, so gut wie reines Leinöl, denn dünne Farbe enthält Leinöl im Ueberschuss. Ich verstehe unter dünner Farbe, die, welche man gewöhnlich als erste Deckfarbe gebraucht.

Welche Oberfläche des Eisens ist nun die beste zum Anstreichen? Eine glänzende, polirte oder rauhe? Diese Frage muss verschiedentlich besprochen werden.

Da die Farbe in das Eisen nicht eindringen kann, so ist die Anklebung derselben auf einer rauhen Oberfläche gesichert. Das Rauhe nehme ich hier im Sinne der Unebenheit, nicht der Unreinheit. Eine rauhe Oberfläche ist mit Erhöhungen und Vertiefungen versehen; die Farbe füllt letztere aus, die Contactpunkte sind vergrössert und dadurch Zusammenhang. Holz hängt an einer Schraube viel stärker, als an einem Nagel. Mehr glaube ich, ist nicht nöthig,

eine reine, aber rauhe Oberfläche für ein anzustreichendes Eisen zu wünschen, welches dem Wind und Wetter ausgesetzt werden soll und auf welches, ausser chemischen Einflüssen auch mechanische Einflüsse ihre Kraft äussern sollen. Eine auf Eisen mit rauher Oberfläche angebrachte Lage Farbe wird sich auch biegen und einschrumpfen beim Aussetzen desselben in der Wärme und Kälte, wie eine Farbelage auf einer glatten Oberfläche sich verhält.

So rauh nun, wie man das Eisen wünscht, kommt dasselbe meist aus der Giessform. Dies betrachte ich als vorzüglich zum Anstreichen geeignet. Indessen gebraucht man zu grossen Werken jetzt dicke gewalzte Platten und Stäbe. Diese sind nicht so rauh, wie gegossenes Eisen, im Gegentheil sie sind glatt. Sie haben aber eine blaue Lage an der Oberfläche, welche beim Biegen abspringen und durch Abkratzen entfernt werden kann. Ich nenne diese Lage einfach Suboxyd und ist beim heissen Walzen entstanden. Eigentlich ist es ein Gemenge von Eisen und Eisenoxydul-Oxyd.

Gegen das Rosten ist diese Lage Suboxyd vortheilhaft. Das Bronziren des Kupfers ist das Anbringen einer dünnen Lage Suboxyd an der Oberfläche. Kupfer trotzt dadurch Jahrhunderte den Einflüssen der Atmosphäre.

Zink wird bald weiss in der Luft mit einem dünnen Häutchen Kohlensäure und Hydrat von Oxyd versehen. Das Häutchen beschützt das Zink und das Weiterschreiten der Oxydation ist viel langsamer als im Anfange.

Eisenrost beschützt Eisen nicht; im Gegentheil, jedes Theilchen Rost verhält sich wie ein Schwämmchen, welches Kohlensäure, Luft und Wasser verdichtet und auf dem Eisen condensirt. Jedoch beschützt das Eisensuboxyd das Eisen mehr oder weniger gegen das Rosten.

Seit Jahren kennen wir eine gewisse Passivität des Eisens. Eisen wird durch starke Salpetersäure gleich heftig angegriffen. Nun kann man aber Eisen in den Zustand bringen, dass es in starker Salpetersäure ungestört verweilen kann.

1) Dadurch, dass man das Eisen einen Augenblick als Electrode anwendet.
2) Durch Eintauchen desselben in starke Salpetersäure während eines Augenblicks und Abwaschen mit Wasser.
3) Durch Einstellen eines Platindrathes in starke Salpetersäure und Einschieben des Eisens bis in die Säure.

4) Durch Halten des Eisens in eine Flamme, so dass es ein wenig auf der Oberfläche anläuft.

Letzteres ist hier von Werth. Stahl, Eisen, erhitzt, dass es eine Farbe erhält (es wird mit einer Lage Suboxyd bedeckt) ist passiv geworden, wird durch starke Salpetersäure selbst nicht angegriffen, und rostet sehr schwierig.

Eine gleichartige Lage hat nun das rauhe Gusseisen und auch das heiss gewalzte Platineisen und diese Lage darf nun nicht von grossen Gegenständen entfernt werden, welche dem Winde und Wetter ausgesetzt und gestrichen werden sollen.

Ich muss deshalb auch die Methode verwerfen, welche darin besteht, die gegossenen Eisenstücken in ein Bad von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zu bringen und rein zu machen, alsdann mit Kalkwasser und warmem Wasser die Säure auszuwaschen.

Gegossenes Eisen ist nie ganz unverletzt. Es sind kleine Kanälchen, kleine Vertiefungen darin, welche, einmal mit saurem Wasser gefüllt, dasselbe nicht ganz an Kalk zurückgeben können. Die Säure muss sich also früher oder später in ihrer Wirkung zeigen. Sie bringt das Eisen in einen fortdauernden Zustand der Neigung zum Rosten, sie macht das Eisen stärker electrisch, als es ohne Säure ist.

Stellt man das Ende eines blanken Stückes Eisen in sehr verdünnte Schwefelsäure, so wird der in der Luft befindliche Theil schnell rosten, während ein eben so blankes Stück Eisen, nebenangestellt, nicht rostet.

Da es nun gerade die Säuren sind, welche so sehr zum Rosten veranlassen, so denke ich, müssen alle Säuren vom Eisen entfernt gehalten werden.

Das genannte Suboxyd, welches auf Gusseisen, gewalztem und Stab-Eisen vorkommt, ist gegen das Rosten nützlich, aber es vermindert das Ankleben der Farben. Das Suboxyd ist bei gegossenem Eisen überdies kein reines Suboxyd, denn von der Gussform hängen kleine Theilchen Eisen, kleine erdige Theilchen, wodurch die Oberfläche des Gusseisens etwas Griesartiges hat. Sind diese nicht auch für Anhaftung der Farbe schädlich?

Es ist richtig, dass alles, was an der Oberfläche des Gusseisens durch Drathbürsten entfernt werden kann, vor dem Anstreichen entfernt werden muss, was aber dadurch nicht weicht, hat mehr Zusammenhang mit Eisen, als Farbe jemals bekommen

kann, denn jede Farbe kann durch Kratzen und Drathbürsten vom Eisen entfernt werden.

Seit man in neuerer Zeit Farben für das Eisen gebrauchen sieht, worin rothes Eisenoxyd, Sand und Thon vorkommen, Substanzen, welche mit gekochtem Leinöl vermischt werden, kann man den Schluss ziehen, dass, was an sogenannten Suboxyd und Erdtheilchen von der Giessform auf die Oberfläche des Gusseisens vorkommt und durch mechanische Mittel nicht entfernt werden kann, dem Leinöle der zuerst angebrachten dünnern Farbe, Durchgang zu dem Eisen verleihen wird. Die Theilchen selbst werden (als Bestandtheile der Eisenmennige z. B.) den Zusammenhang der Farbe mit vergrössern, und da sie selbst mit dem Eisen innig zusammenhängen, wird gerade durch ihre Anwesenheit bei Gusseisen erhalten werden, was bei Holz stattfindet: mehr oder weniger Eindringen der Farbe, was bei Eisen mit einer blanken Oberfläche nicht erhalten werden kann.

Hier mag man indessen nicht so weit gehen und behaupten, dass eine dicke Rostlage beim Anstreichen nicht hindert, da Eisenmennig hauptsächlich wie Eisenrost ist. Eine dicke Rostlage kann beim Anstreichen mit dem Pinsel nicht gleichmässig in der Farbe vertheilt werden; eine dicke Rostlage enthält auch viel Wasser. Dieser beiden Ursachen wegen gehe man hier nicht zu weit und bestimme man sich zu solch dünnen Lagen, die mechanisch nicht wohl zu entfernen sind und die eine Zusammensetzung haben, worin für das Anstreichen nichts nachtheiliges liegt.

Die auf dem heissen gewalzten Eisen vorhandene Lage verdient noch unsere nähere Betrachtung. Die Ansichten sind darüber getheilt, ob man durch eine Säure die blaue Lage vorher entfernen soll oder nicht.

Ich habe ein solches Eisen mit Schwefelsäure von dieser blauen Lage befreit, es ist nicht leicht und erfordert viel Säure und viel Arbeit. Das Eisen wird darauf mit vielem Wasser abgewaschen und an der Luft getrocknet. Ein solches Eisen rostet sehr schnell und sehr stark, während ungereinigte Platten unter denselben Umständen noch keine Spur von Rost zeigen.

In so fern ist also die Behandlung mit Schwefelsäure sicher nachtheilig und zwar nach den obgenannten Grundsätzen. Schliesslich löst sich die Frage über das Nützliche oder Schädliche der Entfernung des Suboxyds auf gewalztem Eisen in folgendem auf: Lässt die nützliche Lage auch vielleicht nach einiger Zeit ab?

Wenn dies der Fall ist, so ist sie sicher schädlich, ohne dass damit nun die Behandlung mit einer Säure vertheidigt ist.

In der That, sie löst sich überall, wo sie dick ist, beim Biegen los und wo möglich also auch nach einiger Zeit ohne Biegen.

Was aber loslässt, kann vorher durch Kratzen und Drahtbürsten entfernt werden und so glaube ich denn, dass man sich dazu bestimmen muss, keine Säuren anzuwenden, weil man dadurch einen ärgern Feind einführt.

Die früher genannten eisernen Platten, welche mit verschiedenen Farben an einer Seite bestrichen waren, sind theils mit Säure gereinigt worden, theils nicht. Ein Abblättern der Farbe bei den nicht gereinigten Platten habe ich bei dem stärksten Rosten an der ungestrichenen Seite nicht gesehen. Aber die Platten hatten erst einige Monate an der Luft gestanden.

Es bleibt nur noch ein Punkt zur Behandlung übrig.

Mennigfarbe ist zum Schutze von Eisen gegen Rosten empfohlen worden. Sie giebt eine harte, stark anhaftende Farbe. Aber man ist gegen alle Bleifarben für Eisen eingenommen, da behauptet wird, dass sie das Rosten befördern. Es sollten Bleitheilchen getrennt werden, die mit dem Eisen eine galvanische Wirkung verursachen sollen, wodurch das Eisen zum Rosten veranlasst werden soll.

In einer Brochure: die ehrenvolle Erwähnung der Eisenmennige von Auderghem. S. 2 kommt vor, dass Lamont und Mercer den Rumpf des Schiffes William Fairbairn und Jouvin den Rumpf des Dampfschiffes de Guienne, beide von Eisen und mit Mennige gefärbt untersucht haben. Sie fanden unter Wasser in der Farbe Blasen und in diesen Blasen Bleimetall und Eisenchlorid, entstanden aus den Chlorüren des Seewassers durch die galvanische Wirkung zwischen Blei und Eisen.

Niemand wird an dieser Thatsache zweifeln, und unter Wasser vorzüglich unter Seewasser müssen Bleifarben der genannten Ursachen wegen nicht verwendet werden.

In der obengenannten Empfehlung der Eisenmennige ist verschwiegen, was Jouvin wegen seines Befindens an demselben Schiffe über Wasser sagt.[1] An den Theilen nämlich, wo das Seewasser nicht einwirken konnte, war die Mennigefarbe gut befunden und hatte dem Eisen keinen Nachtheil gebracht.

[1]) Comptes Rendus Tom. 52. p. 529.

Von den Bleifarben auf Eisen mag also gelten:

In der Luft sind sie gut.

Im Seewasser sind sie schädlich.

Im Süsswasser: darüber hat die Erfahrung noch nicht gesprochen.

Der Preis der Bleifarben fällt ansehnlich, wenn man nicht mehr Mennige als Bleiweiss anwendet, als zur Pflasterbildung erforderlich ist und man übrigens andere, weniger kostbare harte, pulverförmige Stoffe in die Farbe aufnimmt, um ihr Consistenz zu geben.

Ueber die Farbe des Anstrichs von Eisen habe ich nichts zu sagen, denn die kann sich jeder selbst wählen. Aber der Anstrich womit man z. B. die eisernen Eisenbahnbrücken versorgen soll, ist von der höchsten Wichtigkeit. Einmal fällt jede Brücke, welche man sich selbst überlässt, ins Wasser. Es kommt also darauf an, diesen Fall zu verhüten. Oder falls dies nicht als höchst wichtig betrachtet wird, dann kann man gefahrlos jede angewandte Wissenschaft aus dem Kreise menschlicher Kenntniss verbannen.

Die eiserne Menai-Koker-Brücke ist mit 2 Firnissen angestrichen. Die Obertheile der Brücke werden wie folgt behandelt. Die Oberfläche des Eisens wird durch Drahtbürsten ganz von Rost befreit, darauf werden die Fugen und die Köpfe der Nägel mit Mennigfarbe bestrichen und mit Stockfarbe (aus reinem Bleiweiss angefertigt) wenn die vorige Lage vollständig trocken geworden ist.

560 Pfd. reines Bleiweiss

133 Pfd. ungekochtes Leinöl

18—36 Pfd. gekochtes Leinöl (ohne Bleiglätte gekocht)

18 Pfd. Terpentinöl, so dass mit dem Pinsel gut ausgestrichen werden kann. Vor dem vierten Anstriche kommt in die Farbe etwas Berlinerblau und Oker und unmittelbar nach dem Anstrich wird feiner Sand auf denselben gestreut. Man rechnete auf 5 Jahre Dauerhaftigkeit dieser Farbe.

Die Untertheile der Brücken und die Theile, welche nicht in die Augen fallen, werden wie folgt behandelt. Es wird eine Mischung gemacht von:

8 Pfd. Steinkohlentheer
1 Pfd. Terpentinöl
2 Pfd. gelöschtem Kalk.

Von dieser Theermischung werden zwei oder drei Lagen aufgetragen und die letzte mit Sand bestreut und zwar unmittelbar

nach dem Anstreichen. Es war für die Dauer von 2 Jahren berechnet.

Ich bemerke darüber, dass das Terpentinöl in der Oelfarbe nicht geeignet war, da es nur das Trocknen erschwert. Die Menge ungekochten Leinöls ist viel zu gross, es trocknet zu langsam. Das gekochte Leinöl wäre besser mit 3 pCt. Mennige gekocht gewesen. Die Menge Bleiweiss konnte geringer sein und durch ein hartes Pulver indifferenter Art ersetzt werden.

Und was den Steinkohlentheer mit Terpentinöl betrifft, darüber wird später noch weiter gesprochen. Die Mischung ist nicht zweckmässig. Was der Kalk dabei soll, weiss ich nicht.

Firnisse.

Ein paar Worte über Firnisse mögen auch hier schon Platz finden.

Alles was nach dem Trocknen einem Gegenstande Glanz ertheilt, nennt man Firniss. Ein ganzes Heer von Auflösungen ist dazu im Gebrauche, es sind aber unter der Menge nur wenig gute. Die Bedingungen zum Bekommen eines Firnisses sind eine Flüssigkeit, welche einen festen Körper auflöst und später verdampft unter Zurücklassung dieses festen Körpers in eine zusammenhängende, glänzende, nicht spröde Lage.

Das letzte ist nun schwierig zu erhalten. Alkohol, flüchtige Oele des Pflanzenreichs als Terpentinöl, oder trockener Destillation als Benzol und Verwandten lösen Harze auf, und die Auflösungen in dünnen Lagen gebracht, bleibt nach Verdampfung der Flüssigkeit, das Harz zurück. Man erhält eine Harzlage, die glänzend ist, aber Risse bekommt; das Harz ist spröde.

Terpentinöl ist im allgemeinen das beste Lösungsmittel für Harze. Es bleibt nach dem Verdampfen des Terpentinöls mit dem Harze ein Theil Terpentinbalsam (venetianischer Terpentin) zurück, wodurch die Sprödigkeit des Harzes vermindert wird. Ein solcher Firniss bleibt aber meist lange klebrig, oder wird es durch Wärme. Endlich reisst er auch.

So ist denn eine Zahl von Vorschriften für Firnisse gegeben, die eine noch besser wie die andere und umgekehrt.

Ich würde über die Firnisse überhaupt geschwiegen haben, als nicht zu dem von mir behandelten Gegenstand gehörend, wenn in die Firnisse nicht auch gekochtes Leinöl aufgenommen wäre.

Gekochtes Leinöl. Das ist nun wieder mit Bleioxyd gekochtes, [illegible] für sich selber trocken wird und nach dem Trocknen [illegible] für Risse fähige Lage zurücklässt: das elastische [illegible] Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure haltende [illegible] Anhydrid von Leinölsäure. Gekochtes Leinöl, Harz [illegible] Terpentinöl können nie eine Lage, einen Anstrich bilden, [illegible] Masse erhält, aber die Mischung trocknet stets langsamer, [illegible] allein. Man nennt sie Oellackfirnisse.

Die dazu dienenden Harze sind Copal, Bernstein, Dammarharz, [illegible] Man schmilzt dies Harz über Feuer, setzt das gekochte [illegible] warm hinzu und lässt es einige Minuten zusammen kochen. [illegible] mehr oder weniger abgekühlten Masse setzt man Terpentinöl hinzu, z. B. 1 Theil Harz, 2 — 3 Theile Leinöl, 3 — 4 Theile Terpentinöl.

Man erhält so viele Firnisse, die aber wie gesagt, nicht schnell trocknen.

Man bereitet nach Walton[1]) einen Leinölfirniss, indem man Leinöl oxydirt, das Product in Holzgeist oder Alkohol auflöst. Man erhält einen Firniss, der schnell trocknet und einen biegsamen Ueberzug giebt.

Um das Leinöl dazu vorzubereiten, wird über eine grosse Oberfläche desselben warme Luft von 100°—177° C. geführt.. Indessen wird auch essigsaures Blei verwendet. Ehe die Durchführung der warmen Luft beginnt, werden 5 — 10 pCt. essigsaures Blei zu dem Leinöl gefügt und innig damit vermischt. Es heisst daselbst, dass das essigsaure Blei zur vorläufigen Verdickung des Oels und zur Veränderung desselben in Firniss angewendet wird. Es ist also keine Anwendung von warmer Luft auf das Oel allein, sondern auf Oel und essigsaures Blei, wodurch die Essigsäure durch die warme Luft verdampft und Bleioxyd zurückbleibt, welches verseift. Walton hat auch ein gekochtes Leinöl bereitet blos durch Ueber- und Durchführung von Luft, aber nur mit einer Temperatur bis 100°. Dieser Firniss ist dunkler, der erste heller.

Das Ueberführen von erwärmter Luft über das Oel geschieht dadurch, dass gewebte Gegenstände in das Oel getaucht und in einen Raum gebracht werden, worin warme Luft geleitet und erneuert wird. Nach 24 Stunden ist die erste Lage getrocknetes Oel fertig. Man taucht das Gewebe wieder in Oel, und wiederholt dies. Nach wenigen Wochen ist die Lage dick

1) Wagners Jahresb. 1860. S. 549.

genug. Nun wird das Gewebe zwischen warme Cylinder gepresst und entfernt so das Oel, welches erst zum Gebrauche tauglich ist.

Im wesentlichen ist diese Methode die Bereitung einer Auflösung von Linoxyn und der dabei frei werdenden fetten Säuren, Elainsäure u. s. w. im Leinöl, mit andern Worten nicht ganz, sondern theilweise trocken gewordenes Leinöl. Der Gebrauch, eine Auflösung in Holzgeist oder Alkohol desselben zu bereiten, muss zum Erhalten eines guten Firnisses führen.

Um den für die Einathmung unangenehmen, zuweilen schädlichen und mit Terpentinöl vermischten Farben zu entgehen, hat Dorange[1]) folgende Mischung empfohlen:

Zinkweiss	494
Leim	15
Wasser	319
Leinöl	128
Fette Oele (mit Bleiglätte gekocht)	7
Pottasche	12
Siccativ nach Barruel	17
Essig	8

Der Leim wird in Wasser gelöst, dann das Leinöl und die fetten Oele zugemischt, 5 Minuten gekocht, etwas abgekühlt, alsdann der Essig und das Siccativ hinzugefügt, endlich das Zinkweiss alles unter Rühren und Reiben.

Die Farbe ist ohne Glanz, was man gegenwärtig, als Luxus-Farbe betrachtet, wünscht. Warum man eine Zeitlang nur glänzende Farben allein für gut achtete, und nun wieder nicht glänzende begehrt, finde ich nirgends aufgezeichnet. Aber der Luxus lebt von Unbeständigkeit.

Eine glänzende Farbe erhält man aus:

Zinkweiss	270
Leim	3
Caoutchouc	13
Wasser	125
Leinöl	560
Fette Oele	5
Bleiglätte	5
Colophonium	19

Der Caoutchouc wird durch Kochen in einem Theile Leinöl

---

1) Wachner's Jahrb. 1861. S. 636.

aufgelöst, alsdann das übrige Oel zugesetzt, die fetten Oele und Bleiglätte, zuletzt der Leim in Wasser gelöst. Nachdem dies drei Stunden gekocht, fügt man das Harz und Zinkweiss hinzu.

Mir kommen die Recepte vor, wie die alten Recepte in der Heilkunde. Sie beweisen die Armuth der Praxis, den Mangel an Kenntniss, die Sucht, durch Complication zu erlangen, was allein durch Einfachheit zu erreichen ist. Eine chemische Erklärung darüber ist weder nöthig, noch nützlich.

Der Leim soll dem Uebrigbleibenden eine gewisse Weichheit geben, aber wegen der in ihm eintretenden chemischen Bewegung auch der Farbe schaden können. Das lederartige Linoxyn aus den trocknenden Oelen entstehend, und das Anhydrid von Leinölsäure des gekochten Oeles bewirken vollständig, was Leim geben kann.

Die wasserdichte Farbe von Dondeine ist ein Gemenge, worin man findet: 15 Pfd. Leinöl, 15 Pfd. weisses Harz oder jede andere (?) harzartige Substanz, 5 Pfd. Theer (welcher?), 12 Pfd. Zinkweiss oder Bleiweiss, 10 Pfd. Mennige, 4 Pfd. Bodensatz von Farben, 6 Pfd. Cement (welcher?) 8 Pfd. Eisenoxyd, 2 Pfd. Gutta percha, Gummi oder Zimmermanns-Leim, 6 Pfd. gelöschten Kalk, 15 Pfd. Talk, 2 Pfd. Goldglätte. Dies wird alles zusammen gemischt und auf einem gelinden Feuer bis auf $^{1}/_{10}$ eingedampft. Es bleibt ein flüssiger Teig zurück, welcher, warm angewendet, dünnflüssig ist und mit einem Pinsel ausgestrichen werden kann. Soll es kalt verwendet werden, dann verdünnt man das Oel, welches mit Goldglätte oder Terpentinöl gekocht ist und streicht es dann in ziemlich dicken Lagen aus. In freier Luft kann diese Farbe allen Jahreszeiten ausgesetzt werden und nimmt mit der Zeit die Härte von Metall an. Man kann beliebig andere Farbe zusetzen und soll für Mauern, Dächer, für Holz und Eisen zu gebrauchen sein.

Dass diese Mischung einfacher sein kann, ist klar, Goldglätte, Mennige und (Zinkweiss oder) Bleiweiss werden wohl alle drei nicht nöthig sein; Eisenoxyd kann sicher Zinkweiss ersetzen; Gutta percha, Gummi oder Leim ist sicher in der Anwendung nicht dasselbe.

Als Beispiel gebe ich hier die Vorschrift zu einem Steindruck-Firniss [1]: 24 Theile Leinöl, 4 Theile Brod, 4 Theile Zwiebeln und 3—6—9 Theile helles Harz, je nachdem der Firniss fester werden soll.

Das Leinöl lässt man kochen, es entflammen und einige Zeit brennen. bläst aus, setzt die andern Substanzen, zuletzt das Harz

hinzu, lässt das Ganze wieder einen Augenblick brennen und bläst aus.

Die besonderen Umstände übergehend, sieht man, dass als Hauptsache hier die Bereitung eines stark gekochten Leinöls mit Auflösung von Harz bezweckt wird. Das Uebrige ist unwesentlich.

Dammar-Firniss. Dammarharz 1 Pfd. wird mit 1/2 Pfd. Terpentinöl gekocht bis es gelöst. Nachher setzt man noch so viel Terpentinöl zu, als nöthig ist, um einen Firniss darzustellen.

Firniss, um Eisen und Stahl zu bedecken. Die Oberfläche verliert hierbei den Metallglanz nicht und ist doch vollkommen gegen Rost geschützt. 5 Theile Leinölfirniss (Leinöl mit Bleioxyd gekocht), 4 Theile Terpentinöl, beides zusammen vermischt.

Copal-Firniss. Copalfirniss 1/2 Pfd. Leinölfirniss 1/4 Pfd. Dammarfirniss 1 Pfd. Terpentinöl so viel als nöthig, um einen streichbaren Firniss zu erhalten.

Stinkohlentheer. Seit einigen Jahren wird von Grothe und von Maanen ein schwarzer Eisenlack bereitet, welcher sehr gerühmt wird. Er trocknet schnell, behält nach dem Trocknen viel Glanz und deckt bereits nach einem Anstriche hinreichend, um das Rosten des Eisens zu verhüten, ohne Anwendung von Mennige oder anderer Farbe. Im Innern des Hauses angewendet, habe ich von diesem Firniss gute Erfolge gesehen.

Nach meiner Untersuchung ist dieser Firniss dadurch bereitet, dass der Steinkohlentheer in einem Destillirgefässe erhitzt wird und man die flüchtigsten Brandöle besonders auffängt, alsdann die minder flüchtigen ebenfalls. Das zurückbleibende kohlenhaltige Harzgemenge versetzt man mit den flüchtigen Brandölen und bereitet daraus einen schwarzen Firniss, der ausgestrichen an der Luft schnell trocknet.

Dieser Firniss lässt bei der Destillation die Hälfte der festen Stoffe zurück. Steinkohlentheer aus der hiesigen Gasfabrik ungefähr 3/4.

Auf Glasplatten von 150□ Centim. wurden am 20. April folgende Mengen nachstehend benannter Stoffe gebracht und um das trocknende Vermögen zu bestimmen, wurden sie dann und wann gewogen.

Sie waren in der gewöhnlichen Temperatur gehalten und nicht in die Sonne gestellt.

	Firniss v. Grothe u. Maanen.	Steinkohlentheer	Steinkohlentheer m. Terpentinöl,	Steinkohlentheer m. Benzol,
20. April	1,248	3,856	2,787	2,323
22. „	0,293	0,325	0,462	0,363
23. „	0,003	0,045	0,025	0,040
26. „	0,015	0,116	0,056	0,061
30. „	0,002	0,066	0,042	0,042
4. Mai	0,003	0,035	0,026	0,025
7. „	0,002	0,027	0,016	0,005
14. „	0,003	0,034	0,032	0,040
21. „	0,008	0,050	0,029	0,020
28. „	nichts	0,016	0,009	0,005
11. Juni	0,004	0,006	0,014	0,008
18. „	0,003	0,004	0,006	0,005
26. Juli	0,005	0,028	0,025	0,025

Aus diesen Resultaten ersieht man:

1) dass der Firniss von Grothe und v. Maanen in 24 Stunden trocken ist, dass er aber nach 3 Monaten noch flüchtige Theile verliert und also stets trockner, zugleich auch härter und spröder wird,
2) dass Steinkohlentheer viel längere Zeit braucht um zu trocknen. Am 4. Mai war er noch nicht hart.
3) Steinkohlentheer mit Terpentinöl verliert die ersten 24 Stunden sehr viel und hält dann ungefähr gleichen Schritt mit Steinkohlentheer: 3,856 und 2,787 haben vom 23. April bis 26. Juli 0,427 und 0,280 verloren. Am 4. Mai war diese Mischung noch nicht trocken.
4) Steinkohlentheer mit Benzol, am 4. Mai ebensowenig trocken, verhält sich nach den ersten 24 Stunden wieder beinahe als Steinkohlentheer, 2,323 verloren vom 23. April bis 26. Juli 0,276.

Der Firniss von Grothe und v. Maanen enthält nur 0,2 pCt. unverbrennliche Stoffe, meist Eisenoxyd.

Nach einer dreijährigen Erfahrung soll dieser Firniss über Feuerlack gestellt werden können, nach dieser Zeit aber dem Rost nicht mehr widerstanden haben. Mennigfarbe soll länger halten. Am besten empfiehlt sich, nach Koster, zuerst mit Mennige, darauf mit Grünspan, Kienruss und Leinöl zu streichen.

Jedenfalls muss über alle diese Firnisse die Erfahrung ent- … es frägt sich, wie dieselben sich erhalten, wenn sie

die flüchtigen Theile verloren haben. Ich halte viel auf Steinkohlentheer zur Bedeckung des Eisens. Ich wünsche aber die nicht sehr flüchtigen Stoffe hinein, z. B. das Paraffin, weil es die Harze weich hält nach dem Verdampfen des Benzols u. s. w. Die Brandöle vom Steinkohlentheer verhüten das Rosten, und im Frühjahr oder Herbst, aber nicht im Sommer angebracht, blättert der Steinkohlentheer nicht ab. Er haftet stark an Eisen, giebt einen wasserdichten Firniss nach dem Trocknen und ist sehr wohlfeil.

Ein eisernes Gitter, vor drei Jahren mit einer Lage Steinkohlentheeres bedeckt, ist noch ganz rostfrei und bedarf noch nicht des neuen Anstrichs. Der Steinkohlentheer scheint die beste Eisenfarbe zu sein, sie darf aber nicht zu dünn aufgetragen werden.

Dass aber der schwedische Theer besser für Holz ist als die beste Farbe, hat die Erfahrung gelehrt. Alle Brennöle gehen der organischen Umsetzung entgegen. Phenylsäure bewahrt das Fleisch gegen Verderben und zerstört das Aussenende der Nerven der Zähne, wenn sie hohl sind, folglich hilft sie uns von Zahnschmerzen. Die Oele des Leuchtgases vernichten die Bäume, wenn die Gasröhren beschädigt sind. Die Brennöle widerstehen jeder chemischen Umsetzung; sie selbst sind conservativ und machen es alles, womit sie in Berührung kommen. In Belgien ging man so weit, darin ein Mittel gegen Masern und gegen Croup zu suchen und anzuwenden. So sucht die Heilkunde und die Farbekunst wohl jetzt etwas zu viel.

Das Material für die edele Kunst.

Die Gebrüder van Eyck, Hubert und Johann, ausgezeichnete Meister der Niederländischen Schule gebrauchten im vierzehnten Jahrhundert beim Malen Oel und schufen dadurch eine neue Kunstperiode, gaben derselben eine früher nie gekannte Ausbreitung und Entwickelung und verschafften ihr Hülfsmittel, welche vor ihnen unbekannt waren. Ob sie die Erfinder sind, lasse ich dahin gestellt.

Alle Wasserfarben sind lebendiger bei ihrer Anwendung, als hernach, wenn sie trocken geworden sind. Die Oelfarben aber bleiben fast unverändert, wie sie angebracht werden, und das Talent des Künstlers kann sich also auf all den Effect concentriren, welchen er erreichen will, wenn er Oelfarbe gebraucht.

Die Wasserfarben trocknen ferner sehr schnell und das langsame Zusammenfliessen der Tinten, welches bei Oelfarben möglich

ist, vermisst man bei den Wasserfarben. Daher eine gewisse Härte bei den Wasserfarben, dagegen für das Auge befriedigende Harmonie bei den Oelfarben. Und was einander bedecken soll: bei den Wasserfarben Undurchsichtigkeit in der Lage, bei den Oelfarben aber ein Transparent von unterliegenden Lagen, die dem Bilde ein wunderbares Leben und Glut geben.

Das Uebermalen, welches selbst dem kundigsten Meister überlassen werden muss, eine kleine Correction auszuführen oder seinem Zwecke näher zu kommen, ist bei Wasserfarben Erneuerung des Werkes; Oelfarben allein können verbessern und erneuern.

Was die Dauer der Kunstwerke betrifft, so ist das Einbrennen der Wasserfarben vor dem Gebrauche des Oels durch die Gebrüder van Eyck bekannt geworden. Es war ein Mittel zur Beförderung der Dauerhaftigkeit, aber auch ebenso eine Anleitung zu vielem Verluste, welcher das Auge des Künstlers in Farbe und Ton für nützlich achtete. Und was das Bedecken der Wasserfarbe-Gemälde mit einer Lage Wachs betrifft, um sie gegen Berührung zu schützen, oder, das Einwirken der Atmosphäre zu verhüten, wodurch das Kunstproduct durch den Zahn der Zeit leiden könnte, so war diese Methode so arm in den Erfolgen wie in ihrem Wesen.

Die Fresco-Gemälde haben immer einen eigenen Werth gehabt, gross und prächtig, und auf einen gewissen Abstand einen trefflichen, dauerhaften Eindruck machend. Es ist ein eigenes Genre, auf einem bestimmten Platze und für einen bestimmten Zweck ausgezeichnet. Man nehme der Kunst die Versetzbarkeit ihrer Producte, die Möglichkeit, dass sie zu uns kommen, wie wir immer zu ihnen gehen müssen und man hat ihnen die Liebe genommen, die nie fürchtet, dass man suchen muss wo sie ist, um sie zu finden.

Und es ist nur eine Stimme darüber, dass die Oelfarbe der Kunst eine früher nie geahnte Grösse ertheilt und sie mit einem neuen Leben ausgerüstet habe, welches noch durch nichts besseres übertroffen worden ist.

Die Oele. In der Malerkunst gebraucht man gern Nussöl oder Mohnöl. Sie trocknen nie stark ein, das Nussöl am wenigsten, wegen ihres grossen Gehaltes an andern Fetten, als Linolein. Ein Dritttheil des ganzen Nussöls besteht aus Fetten, die nicht trocknen können und im Mohnöl der vierte Theil. Es bleiben daher die mit Mohnöl angeriebenen Farben geschmeidiger als die mit Leinöl, die aber mit Nussöl bereiteten am meisten.

bereitung des Leinöls für die Malerei ist Kochen des-

selben mit Bleioxyd und ist schon früher mitgetheilt worden. Das auf die beschriebene Weise bereitete Leinöl trocknet langsam, aber es wird gelb und deshalb gebraucht man es nur zu dunkeln Farben, als schwarz, braun und roth. Es wird ferner auf der Palette vorräthig gehalten, um dickere Farben damit im Winter zu verdünnen, wo die Farben weniger schnell trocknen. Im Sommer gebraucht man dazu mehr Mohnöl.

Die Bereitung des Mohnöls und Nussöls zum Gebrauche in der Malerei beruhet wieder auf der Entfernung des Schleims. Man vermischt das Oel mit Wasser oder Spiritus in einer Flasche, und schüttelt diese öfter, so wird man, wenn sich beide Stoffe geschieden haben, in dem Weingeist nach und nach kleine Fasern, vegetabilische Stoffe u. s. w. erscheinen sehen; diese sind es, die dem Oele das Trocknen benehmen und es gelb machen. [1])

Es ist bemerkenswerth, wie eine so verkehrte Meinung so allgemein und tief durchdrang.

Das Sonnenlicht befördert die Güte des Oels unter dieser Operation und sie wird dann auch im Sommer im hellen Sonnenlichte unternommen und Luft zugelassen. Ohne Luft, d. h. ohne Oxydation, wodurch die Entstehung der früher besprochenen Trennung eingeleitet wird, und ohne das directe Sonnenlicht, wodurch dieselbe sehr befördert wird, ist die ganze Operation nutzlos.

Nach Fernbach wendet man beim Mohnöl noch Quecksilberoxyd an, um den Sauerstoff der Luft zu binden. 1 Pfund Mohnöl wird mit 2—3 Unzen rothen Quecksilberoxyd vermischt, und dem Sonnenlichte ausgesetzt. In 4—6 Wochen ist das Oel fertig und ist Quecksilbermetall frei geworden. Die dicke schlammige Haut, als Bodensatz hierbei entstanden, wird wohl wieder kein Schleim, aber linoxysaures Quecksilber sein. Die Operation beruht also auf dem Anbieten von Sauerstoff und auf die Einwirkung des Sonnenlichts. Mohnöl und Nussöl werden auch für die Malerei über Feuer erhitzt und der Schaum, welcher auf die Oberfläche kommt, abgenommen. Alsdann wird gebrannte Magnesia zugesetzt in kleinen Quantitäten ($^1/_2$ Quentchen auf 1 Quart Oel) [2]) und noch $^3/_4$ Stunden gekocht, vom Feuer genommen und zum Absetzen lange Zeit hingestellt, wo sich dann ein Schleim als Satz bildet. Die Magnesia hat hierbei den Zweck, alle Säure zu absorbiren

---

1) Volker Malerei S. 183.

2) Volker S. 183.

(Aber welche Säure?) Die Magnesia ist eine alkalische Erde, welche einen Theil des Oels verseift und also die Oxydation des Uebrigen befördert.

Mohnöl und Nussöl, öfter mit neuem Wasser geschüttelt und dem Lichte ausgesetzt, werden dabei hell und trocknend. Auch durch Erhitzen auf dem Wasserbade werden sie trocknend, aber mit grosser Oberfläche.

Nussöl und Mohnöl werden im Dunkeln nicht so dunkel als Leinöl. Da nun alle Malereien wohl manchmal im Dunkeln aufbewahrt werden und dadurch dunkler werden, so eignet sich Leinöl am wenigsten für die Malerkunst.

Das Nussöl wird nicht von ganz frischen Nüssen ausgepresst, sondern von mehr oder weniger getrockneten. Es befindet sich alsdann bereits auf dem Wege der Umsetzung, welches man schon unterscheiden kann, wenn man frische und nicht frische Nüsse schmeckt.

Bekanntlich werden die Farben für die Malerei in der Form dicker breiartiger Massen angewendet. Man gebraucht dazu Mohnöl aber wenig. Es hindert daher das langsame Trocknen des gewöhnlichen Mohnöls nicht, weil die dicke Farbe mit gekochtem bleioxydhaltigem Leinöle vermischt wird, wodurch die Farbe schneller trocknet.

Immer, ausser bei Bleifarben, vorzüglich bei Asphalt und Kohle, Köllnischer Erde, welche alle schlecht trocknen, ist es das trocknende Vehikel, welches den Farben beigemischt wird. Indessen ist die Menge des trocknenden Oels, welche den Farben zugesetzt werden, nicht gross.

Ob borsaures Manganoxydul in der Malerei verwendet wird, ist mir unbekannt. Ein Nachtheil ist davon nicht zu erwarten.

Die Farbstoffe. Die Meister der Kunst der holländischen Schule bereiteten früher ihre eigenen Farben. Ob es noch durch einen berühmten Künstler geschieht, ist mir unbekannt. Die Technik ist verbessert und was durch frühere Maler in der eigenen Werkstätte mit vieler Mühe bereitet wurde, kann jetzt vielleicht besser, dauerhafter von dem erhalten werden, dessen Industrie bestimmt dahin gerichtet ist. Wer wird in der Chemie noch jetzt selbst Schwefelsäure bereiten?

Ich habe hier jedoch mehr als eine Beschwerde.

Künstler lebt von dem, was er mit Farbe auf die Wand
: und ist sein Werk vorzüglich, so ist er gegen

den verpflichtet, welcher es erhalten und auch noch für dasselbe eine gewisse Zeit verantwortlich. Gekochte Mischungen ohne Untersuchung angewendet (eine Untersuchung ist hier nicht immer möglich), können ganz anders ausfallen, als man erwartete.

Es bleibt mir unbegreiflich, wie ein Künstler auf guten Glauben seine Farben mit Oel angerieben kauft und davon nichts kennend, als die Farbe und Consistenz, sie zu einem Zwecke anwendet, woran er sein Leben wendet, wenn er fühlt, was er malt.

Ich begreife es wohl, dass man Rindfleisch isst, ohne dass man das Kalb selbst zieht und füttert, und als Kuh grasen und fett werden sieht, zum Schlusse selbst dieselbe schlachtet und das Fleisch selbst bratet. Aber das verstehe ich nicht, dass man eine edele Kunst, wie die Malerkunst ist, treiben kann, ohne gewisse Farbestoffe theils selbst bereitet, theils selbst untersucht und gemischt zu haben.

Die Männer, welche über das Malen schreiben, geben als Grund an, dass sie nicht über die Bereitung der Farben schreiben, weil jetzt bei der grossen Concurrenz unter Fabrikanten die Farben billiger und besser käuflich zu haben seien, als man sie selbst bereiten würde, selbst wenn man sie centnerweise verbraucht oder meilenweit verschreiben müsste. Die feinsten und schönsten Oelfarben beziehe man jetzt aus Berlin von Heyl & Comp., Lanz & Comp. Mever & Borrmann in Dresden u. s w.[1])

Oder man hört sagen:

Die Selbstzubereitung der Farben ist heut zu Tage durch die vortrefflichen Leistungen der Dresdner Kreull'schen Reibmaschinen in Borchheim und Münchener Kunst-Materialisten nicht mehr so nothwendig, wie früher, wo die Ausübung der Künste seltener gepflogen wurde; es gereicht jedem Künstler und Freunde der Kunst zur grossen Zeitersparniss, wenn er sich nicht damit befasst, zumal die reine Ausübung der Malerei schon so viele Aufgaben bedingt, und so manche Vorrichtungen erheischt, dass zur gleichzeitigen Selbstfabrikation, dem Reinigen und Anreiben der Oelfarben ein ausgedehntes Lokal erforderlich ist, dem nur ein durchaus practisches Naturell, dauernde Ordnung und die überaus nothwendige staubfreie Reinlichkeit sichern könnte[2]).

Wenn wir aber weiter gehen, so scheint es, als wenn doch in der Sache manche Schwierigkeiten vorkommen. Man höre:

1) Dietrich, Anweisung zur Oelmalerei S. 4.

2) Volker, Die Kunst der Malerei S. 151.

„Fremdartige Zusätze bei der Fabrikation sind ihrer Beimischung halber schwer zu entdecken. In den meisten Fällen giebt uns die Chemie, die Lehre von den Mischungsverhältnissen der Körper, den möglichen Aufschluss. Geschmack und Geruch, das Verhalten im Feuer sind in vielen Fällen wichtige Merkmale. Fernere Kennzeichen über das Verhalten und über die Bestandtheile eines Körpers sind gewisse Pflanzenfarben z. B. Veilchensyrup, Lackmustinktur, Curcumapapier (Streifen von Papier mit genannten Farbstoffen getränkt; sie zeigen uns, ob Säuren oder Alkalien vorhanden sind; in ersteren färbt sich das Blau der Pflanzenfarbe in Roth, während letztere die Farbe wieder herstellen.

Das Verhalten gegen verschiedene Auflösungsmittel, z. B. Wasser, Weingeist u. s. w. ist gleichfalls ein wichtiges Erkennungsmittel, um zu beobachten, ob, und mit welchen Erscheinungen eine Auflösung erfolge, ob ruhig oder mit Aufbrausen u. s. w., ebenso das Verhalten im Feuer, ob sich der Körper verflüchtigt, schmilzt, verbrennt oder seine Farbe ändert, oder auf welche Weise solches geschieht. Selbst nach Befreiung von chemisch nachtheiligen Substanzen führen die Farben, in Fabriken erzeugt, meistens noch mechanische Beimischungen, als Gummi, Leim, Haarpuder oder Kleister u. s. w. auch Alkalien mit, weil sie nicht gehörig ausgelaugt oder ausgewachen werden.“

Eine armseligere Sprache kann kaum geführt werden, weil nur ein halbjähriges Studium der Chemie eine gesundere Sprache erzeugen wird.

Ein glücklicher Umstand kommt aber hier zu Hülfe, nämlich dass gewisse Farbestoffe, welche in der Malerei gebräuchlich sind, wohlfeil zu haben sind und deshalb ausser dem Bereiche der Verfälschung liegen. Aber auf der andern Seite ist kaum ein Theil gebräuchlicher Gegenstände zu nennen, die so sehr der Verfälschung unterliegen, als gerade die Farbestoffe.

Indessen habe ich, wo solche ausgezeichnete Fabriken präparirter Farben sich befinden, hier keine Verfälschung im Auge, wenn die Farben daher bezogen werden. Aber meine Einwürfe bleiben dieselben. Umbra heisst wohl immer Umbra, ist aber zuweilen sehr verschieden. So auch mit den Okern und sehr vielen Farbstoffen, die sich durch Beimischungen auszeichnen und auf später beigefügte andere Farbestoffe vielleicht einen nachtheiligen Einfluss ausüben oder sich gegenüber desselben Oels anders verhalten.

Und wäre es allein das Oel, welches beim Vermischen und

Präpariren gebraucht wird: Der Künstler kennt es nicht und weiss also auch nicht, was er davon zu erwarten hat.

Wir wollen die Farbestoffe kurz durchgehen, vorher die Bemerkung anführen, dass alle pflanzenartige, von welcher Art sie auch sein mögen, wenn man sie entbehren kann, nicht zu gebrauchen sind, z. B. Krapplack, Indigo, alle organische Stoffe, welche dann auch sich nicht so lange halten als mineralische, obgleich auch unter diesen mehrere sind, die durch Schwefelwasserstoff, welches sich in der Atmosphäre befindet, wo Menschen sind, angegriffen werden, vorzüglich das Kremserweiss und Bleiweiss. Nach Bouvier.

Hellgelber Oker (trocknet, rein gebraucht, ziemlich langsam),
Dunkelgelber Oker (trocknet besser als der vorige),
Englisch Roth (Eisenoxyd, trocknet leidlich),
Heller Ultramarin (trocknet langsam),
Englisches Berliner Blau (trocknet gut).

Mit ungekochtem Leinöl trocknen die Farben aber fast alle gar nicht, deshalb hat der Maler auch seinen sogenannten Leinöl-Firniss, woraus er mit dem Pinsel zugleich etwas heraus nimmt, um seine Farben damit zu mischen — die von Kremser- und Bleiweiss ausgenommen — um sie trocknend zu machen [1]).

Zur Verdünnung der dickern Farben, die bereits trocknend sind, z. B. bei den letzt genannten, befindet sich ein anderes Gefäss auf der Palette, worin Mohnöl oder Nussöl ist, welches indess auch schon trocknend gemacht ist.

Womit die geriebenen Farben, die in Blasen oder zinnernen Flaschen in den Handel kommen, vermischt sind, ist nur dem bekannt, der sie gemischt hat.

Kremserweiss und Bleiweiss. Es ist Bleioxyd und Bleioxydhydrat. Das Kremserweiss wird im Dunkeln als Oelfarbe gefärbt; ein neutrales kohlensaures Blei nicht. Das Bleioxydhydrat bildet theilweise mit dem trocknenden Oele linoxysaures Blei, welches erst weiss, dann im Dunkeln roth wird. Kohlensaures Blei bildet dies nicht, aber Linoxyn, und wird also im Dunkeln weniger gefärbt.

Das Kremserweiss ist also für die Malerkunst mit vielem Vortheil durch ein mehr Kohlensäure haltendes Bleisalz zu ersetzen, wie ich schon vor 26 Jahren bewiesen habe.

---

1) Eine kleine Quantität borsaures Manganoxydul giebt an alle dunkeln indifferenten Pulver ein trocknendes Vermögen und der Künstler wird dann viel weniger Bleioxyd haltendes gekochtes Leinöl zu gebrauchen haben.

Kremserweiss ist weisser als Bleiweiss, es bleibt aber nicht so. Da es überall auf der Erde ein Theil der 24 Stunden Nacht ist, so befinden sich alle Gemälde einen Theil dieser Zeit im Dunkeln. Durch Kremserweiss und Bleiweiss wird dann ein kleiner Theil rothe Linoxysäure gebildet und das frische Weiss und alles, was durch Kremserweiss oder Bleiweiss heller gemacht ist, wird in der Zeit dunkler, mehr oder weniger röthlich.

Man muss eigentlich den Gebrauch von Bleiweiss und Kremserweiss in der Malerkunst ganz abrathen, sondern neutrales kohlensaures Blei in Anwendung bringen.

„Le blanc de Krems, qui m'a donné la plus petite quantité d'acide carbonique à l'analyse, se change le premier en couleur et le plus profondement; tandis qu'un carbonate neutre, que j'ai préparé moi-même, mêlé avec de l'huile dé pavot, reste invariable, même dans l'obscurité.“ [1])

Die Ursache des unvermeidlichen Gelbwerdens des Kremserweiss im Dunkeln liegt darin, dass man die Lichtpartien dick malt die Schatten dünner, da die Masse weiss, immer etwas gelb werdend, dann doch stets weisser erscheint.

Uebrigens wird das Weiss nie unvermischt gebraucht, sondern gemengt mit gelb, roth, grün u. s. w., selbst um Schnee und Wolken zu malen. Es ist wegen des Kontrastes der Farben in einem kleinen Raume beisammen. Was in der Natur sauber weiss ist, würde auf Leinwand, also einem kleinen Raume zu weiss sein, dem Uebrigen gegenüber, oder man macht das Uebrige zu dunkel.

Auf der Palette ist das Weiss, als Kremserweiss, die delikateste Farbe. Neutrales kohlensaures Bleioxyd würde es auch sein. Und was ist einfacher zu bereiten als dies. Es ist aber ebenso empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, als Kremserweiss. Das Zinkweiss jedoch nicht. Letzteres hat nicht das deckende Vermögen, was aber das Bild anfänglich dadurch entbehren würde, würde es in der Zeit gewinnen, weil Schwefelzink nicht dunkel von Farbe ist.

Das Bleiweiss oder Kremserweiss kommt als Hauptmaterial beinahe in allen Tönen der Malerei vor. Durch seine Veränderung theils in rothes linoxysaures Blei, theils in schwarzes Schwefelblei wird jedes Stück in der Zeit weniger frisch und dunkler.

Warum Bouvier räth, das Kremserweiss drei bis vier mal mit

---

[1]) Bulletin des sciences 1839.

Wasser abzureiben, ist nicht zu verstehen, wenn nicht die Absicht ist, es feiner zu erhalten. Dass er aber sagt, Bleiweiss brauche nur einmal mit Wasser abgerieben zu werden, ist wieder dunkel.

In der That liegt wenig Wissenschaft zu Grunde, wenn Bouvier sagt: „Bei dem Reiben der weissen Farben ist einige Vorsicht nöthig, denn besonders bei dem Abreiben mit Oel dunstet ein schädlicher Geruch aus. Man thut wohl, diese Arbeit in freier Luft zu verrichten, so, dass man den Wind im Rücken hat, oder wenn man im Zimmer reibt, bei offenem Fenster mit einem Luftzuge."

Bouvier ist über das holländische Bleiweiss, bekanntlich das beste, ganz im Irrthum. Er sagt nämlich, Bleiweiss dürfe nicht mit weissem Bolus verwechselt werden. Ferner die weisse Farbe sei ein Amalgam von Bleioxyd und weisser Thonerde oder Mergel. Es scheine, dass der Mergel, den die Holländer in ihrem Lande hätten, mehr Schwere und Körper habe, als der an andern Orten, wodurch das holländische Bleiweiss Vorzüge erhalte.

Wo aber der Mergel liegt in Holland, hat Bouvier nich angezeigt, auch nicht bewiesen, dass das holländische Bleiweiss Mergel enthalte.

Es giebt eine Menge weisse Farbestoffe, aber ausser Schwerspath sind die meisten unbrauchbar. Zinnsäure, Antimonoxyd, Antimonsäure, reines Kaolin, Silicate von Kalk, Baryt u. s. w. Email, d. i. Zinnsäure haltendes Glas, pulverisirtes Porzellan, Kreide, kohlensaurer Baryt. Sie sind als weisse Farbestoffe nichts werth, da sie nicht decken, oder geben selbst keine weisse Farbe. Ich habe sie alle untersucht, fand aber keine darunter, welche für die Malerei brauchbar war.

Zum guten Decken und für die Dauerhaftigkeit des Weissen bleibt also stets noch ein Bedürfniss vorhanden.

Schwarz. Aus einem chemischen Gesichtspunkte habe ich über Schwarz wenig zu sagen, da es wohl mehr auf das Intensive des Schwarzen ankommt, welches man wünscht, als auf die Zusammensetzung, z. B. verkohltes Papier, verkohlten Kork, verkohlte Pfirsichkerne, verkohlte Kaffebohnen u. s. w. Nur das Elfenbeinschwarz und Beinschwarz verdienen Erwähnung. Sie sind vorzüglich Gemenge von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und Kohle und brauchen nicht stark gebrannt zu werden. Dann enthalten sie Aetzkalk und sind dann mehr trocknend, denn der Aetzkalk verseift das trocknende Oel. Sacc hat aber schon

gelehrt, dass an der Luft rother linoxysaurer Kalk entsteht. Beinschwarz ist übrigens am wenigstens fähig, mit der Zeit verändert zu werden, auch die brauneren Kohlensorten, wenn dieselben auch eine ansehnliche Menge Wasserstoff und Sauerstoff zurückhalten. Als Kohlensorten sind sie nicht fähig, im Oele Veränderungen hervorzubringen und das Trocknen solcher schwarzen Farben beruht ganz allein in dem Oele.

Braun. Mumie. Humificirte Stoffe; auch vom Pflanzenreich können Substanzen dazu dienen. Die Farben sind sehr beständig, Asphalt sicher noch beständiger, besonders der aus Palästina als der beste. Köllnische Erde ist braunroth, ebenso Kasseler Braun und also chemisch mit Mumien oder Ulmin und Huminstoffe zu vergleichen. Alle diese Stoffe stehen aber aus dem chemischen Gesichtspunkte — in der Kunst weit hinter braunem Oker und Umbra.

Alle Okerarten fallen aus dem chemischen Gesichtspunkte — nicht aus dem der Farbe — für die Malerei beinahe zusammen; auch ist die chemische Zusammensetzung verschieden: Kieselsäure und Thonerde, Eisenoxydhydrat in grösserer oder geringerer Menge und obendrein noch andere Beimischungen, da die Oker Absätze aus Gewässern enthalten und daher sehr verschieden sind.

In der Malerei hat man denn auch nach der Farbe eine conventionelle Benennungsweise der Oker: Dunkelgelb heisst Steinoker (ocre de Rue), ein Orange-Oker ist von reiner Farbe, Goldoker ist heller, noch heller der Chinesische, noch heller der Italienische, am hellsten von allen gelben Okern.

Die Okerarten kommen in allen Nüancen vor, braun, roth, gelb. Sie sind ganz vorzüglich für die Malerei, da sie ganz indifferenter Art sind, andern Farben nicht schaden und der Zeit trotzen, kurz, die am meisten geschätzten Farben. Es gehört auch hierher die Terra Siena.

Ob der Nickeloker, der Uranoker, der Molybdänoker, der Wismuthoker in der Malerei gebraucht werden, ist mir unbekannt.

Die Eisenoker sind sehr allgemein und werden entweder gebrannt oder ungebrannt gebraucht. Gebrannt sind sie dunkler: ungebrannt sind sie wasserhaltig, in kleiner Menge, was nicht durch beigemischtes Oel oder beim Trocknen verdampft. Von ungebrannter Pfeifenerde, die ebenso wasserhaltig ist, und die ich den Farben zusetzte, habe ich keinen Unterschied in der Gewichtszunahme gesehen.

Der gebrannte braune Oker hat einen röthlichen Schein; gebrannter gelber Oker ist blassroth, gebrannter Goldoker ist dunkelroth. Van Dyk's Braun, wie ich es im Handel erhielt, ist Eisen-Cyan-Kupfer, etwas Berliner Blau haltig, worin auch etwas Thonerde vorkommt. Die beiden letzten Beimischungen waren nur geringe; die Masse war Eisen-Cyan-Kupfer.

Umbra. Türkische, Cyprische oder Italienische Erde, vielfältig gebraucht, ist ein Brauneisenstein, Thonerde haltig und mit Manganoxyd vermischt. Eine braune Substanz, von den alten Cypern in den Handel gebracht, die beim Erhitzen unter Wasserverlust brauner wird. Er wird auch beim Kochen des Leinöls gebraucht, und wenn er Manganoxydul-Oxyd enthält, so ist er trocknend.

Der Köllnische Umbra ist eine Braunkohle.

Es giebt noch Sorten von Braun, welche durch Erhitzen von Berliner Blau an der Luft erhalten werden und die Preussisch Braun genannt werden. Reines Berliner Blau, an der Luft erhitzt, lässt Eisenoxyd zurück, nachdem erst ein Gemenge von Eisen und Stickstoffkohle gebildet ist. Das Eisenoxyd giebt ein eigenthümliches Braun.

Ist in dem Berliner Blau mehr oder weniger Thonerde, so wie dies häufig der Fall ist, so erhält man Farben, welche alle ins Braune fallen, aber blasser, nach dem der Gehalt an Thonerde grösser ist. In der Malerei werden diese Farbestoffe sehr geschätzt, weil sie indifferent und dauerhaft sind.

Rothes Eisenoxyd. Todtenkopf ist zu verwerfen, da er stets etwas Schwefelsäure enthält. Man hat aber ausgezeichnete Vorschriften zur Bereitung eines reinen rothen Eisenoxyds, welches keiner Farbe Nachtheil bringt.

Englisches Roth gehört hierher. Der natürliche Rotheisenstein ebenfalls. Durch Erhitzen von salpetersaurem Eisen bereitet man auch ein Oxyd von reiner Farbe.

Pariser Roth ist wieder rothes Eisenoxyd.

Neapelroth ist beinahe reines Eisenoxyd.

Es ist ein hellrother Oker, wovon in der Malerei Alles gilt, was Festigkeit und Unschädlichkeit für andere Farbestoffe betrifft, was von den Okern gesagt werden muss. Gebrannt ist der rothe Oker heller von Farbe, aber wasserhaltiger. Was dieser rothe Oker dem Zinnober gegenüber an Schärfe der Röthe entbehrt, gewinnt er an Harmonie im Ton, wenn er unvermischt gebraucht wird, was beim Zinnober nicht der Fall ist.

Es giebt noch einen dunkelrothen Oker, welcher ebenso geschätzt wird.

In der rothen Farbe ist man übrigens in der Kunst nicht glücklich, da man zuweilen seine Zuflucht zu vegetabilischen oder animalischen Substanzen nehmen muss und dass diese für die Dauer der Gemälde nachtheilig sind, liegt auf der Hand.

Das Linoxyn, das Hauptproduct jedes trocknenden Oeles ist eine organische Substanz, die also nie ganz in chemische Ruhe kommt. Wird es mit unorganischen Substanzen vermischt, so ist es dauerhafter. Mit organischen Stoffen vermischt, als Carminsäure (von Cochenille) oder mit Alizarin oder Purpurin (von Krapp) geht die ganze Farbenlage bald zu Grunde, aber auch die rothe Farbe hält weniger Stand.

Nach meiner Ansicht ist es also nöthig, wenn es irgend möglich sein sollte, jede organische Substanz aus den Stoffen, welche man den trocknenden Oelen beimischt, entfernt zu halten. Die Farbe der Carminsäure und Krapplacke verleitet zu ihrem Gebrauche, aber man opfert die Zukunft dessen auf, was die Farben für die kurze Zeit geben.

Ich bin deshalb nicht mit Völker einverstanden, wenn er von dem dunkeln Krapplack sagt, es sei die einzige haltbare Oelfarbe aus vegetabiler Substanz.

Lacke sind Mischungen von Farbestoff mit Thonerde oder einem basischen Thonerde-Salze. Wenn man gallertartige Thonerde innig mit einer wässerigen Auflösung eines Farbestoffs mengt, oder die gefärbte Auflösung mit einem Thonerde-Salz vermischt, durch ein kohlensaures Alkali niederschlägt — indem dies die Farbe nicht modifiziren kann — so erhält man die sogenannten Lacke.

Die Gegenwart von Thonerde in den Lacken, welche durch Trocknen und feines Mahlen feine Pulver geben, ertheilt den Farbestoffen von Krapp und Cochenille in der Oelfarbe eine gewisse Haltbarkeit.

Da jetzt reines Alizarin und reines Purpurin Handelsartikel geworden sind (sie werden von Schaaf und Lauth zu Strassburg nach den Vorschriften von E. Kopp bereitet) kann man für die Malerei Krapplacke in allen Nüancen erhalten, je nachdem mehr oder weniger Thonerde in dem Lack aufgenommen ist. Auf welche Weise man jetzt Krapp und Carminlacke so dauerhaft macht, während die an alten Gemälden ganz entfärbt sind, ist mir unbekannt. [illegible]ber das Lackroth der Gemälde aus dem 15. und

18. Jahrhundert so ungünstig berichtet, spricht nur für die neuern Lacke eine 30jährige Haltbarkeit aus.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine innigere Verbindung mit Thonerde den pulverförmigen Krappfarbestoff beständiger gegen den Einfluss des Lichts macht, als dies beim Färben der Baumwolle der Fall ist. Baumwolle mit Krapp gefärbt, entfärbt sich am Lichte sehr schnell. Aber Baumwolle mit basisch essigsaurer Thonerde behandelt, und dann mit Krapp gefärbt, liefert eine viel dauerhaftere Farbe.

Uebrigens ist das Linoxyn der getrockneten Oele ein Firniss für jedes Theilchen Farbestoff und wird kein organischer Farbestoff ohne Oxydation blass. Wie nun auch organische Farbestoffe gerühmt werden, der Zerstörung sind sie immer in erster Reihe geweiht. Die Carminlacke scheinen gegen das Licht viel unbeständiger zu sein, als die Krapplacke. Ihre Brauchbarkeit wird am besten ermittelt, wenn man sie mit Gummiwasser vermischt und einige Zeit dem directen Sonnenstrahle aussetzt, eine Methode, die sicherlich für alle Farben brauchbar ist.

Aus dem Handel habe ich von Purpur, reines Roth und Rosa in allen Nüancen folgende Lacke erhalten: Smyrnalack, Purpur, Rose dorée, Madderlack, Purplelack, Madder-Carmin, Crimsonlack, Indianlack, Purple madder, Carminlack, dunkler Krapplack, Cochenillelack, Laque de guaranciae, Laque Robert, Laque de Rome, Florentiner Lack.

Alle diese Lacke enthalten organische Substanzen, einige bestehen fast ganz daraus, andere hinterlassen beim Verbrennen Thonerde. Die organischen Farbestoffe sind entweder Carminsäure, Alizarin oder Purpurin, oft beide vermischt, oft andere. Beim Verbrennen auf Platinblech kommen die Unterschiede zum Vorschein zwischen der Carminsäure, die bereits bei 136° zerlegt wird, und Alizarin und Purpurin, welche sublimirbar sind.

Von Zinnober gilt keine einzige über vegetabilische rothe Farben gemachte Bemerkungen. Man hat entweder natürlichen, chinesischen oder sogenannten holländischen. Der chinesische ist jedenfalls über den natürlichen zu stellen, da er durch die Kunst in den schönsten Nüancen erhalten werden kann.

Die grosse Dauerhaftigkeit des Zinnobers, seine Unempfindlichkeit für viele Agentien machte ihn zum wesentlichsten rothen Farbestoff in der Malerkunst. Wegen seines hohen Preises gebraucht man ihn jedoch weniger.

Beim Zinnober ist es übrigens die Feinheit des Pulvers, welche zu der Schönheit der Farbe viel beiträgt. Er wird deshalb auch nicht als angemachte Farbe vorräthig gehalten, sondern das Pulver auf der Palette vermischt, da diese seine Feinheit erhöht. Es kann deshalb auch kein anderes Roth den Zinnober ersetzen.

Aus dem Handel erhielt ich unter dem Namen Scarlet Vermillon reinen Zinnober und unter dem Namen Pure Scarlet Quecksilber-Jodid. In der Farbe ist zwischen beiden einige Uebereinstimmung, glaube aber nicht, dass sich Quecksilber-Jodid mit der Zeit ebensogut hält, als Zinnober.

Blau. Hier hat man sehr schöne und beständige Farben: Ultramarin, Kobaltgläser und andere.

Ultramarin (Permanent Blau) früher aus Lapis Lazuli bereitet, fast in so vielen Nüancen und solchen reinen Farben durch die Kunst bereitet, dass für Blau in der Malerei kaum etwas zu wünschen übrig bleibt. Ueber die Constitution des Ultramarin ist man noch im Dunkeln. Gmelin erhielt aus einer Auflösung von Kieselsäure und Thonerde in Natron und geschmolzenes Schwefelnatrium Ultramarin. Jetzt wird es anders bereitet und wegen seiner mineralischen Beschaffenheit und seiner geringen Angreifbarkeit wird es als ein schöner, sehr beständiger Farbestoff geschätzt. Kieselsäure, Thonerde, Soda und Schwefel sind seine wesentlichen Bestandtheile. Das Natürliche wird in der Malerei stets dem Künstlichen vorgezogen.

Man hat noch einen grünen Ultramarin. Ultramarin wird mit Salzsäure zerlegt, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Kobaltoxyd mit Glas oder Thonerde, oder mit Phosphorsäure und Thonerde erhitzt, giebt verschiedene Sorten Blau.

Das Thénards Blau ist phosphorsaures Kobaltoxyd mit Thonerde erhitzt. Ein sehr schönes Blau.

Schmalte ist Glas mit Kobaltoxydul; man hat es in allen Nüancen von Blau.

Das Kobaltblau wird dem Ultramarin weit nachgesetzt, da die Farbe heller ist. Sie hält sich indess gut, aber trocknet zu schnell.

Das schnelle Trocknen einer Glasart, worin Kobaltoxyd aufgenommen ist, kann Niemand verwundern, welcher die Beobachtung von Pelouze kennt, dass nämlich feines Glaspulver sehr alkalisch reagirt. Es kommt also in jeder Sorte von Kobaltglas freies Alkali vor, welches das trocknende Oel verseift und es entsteht dann

schnell Linoxysäure. Es wäre daher ein vorheriges Auswaschen des Kobaltglases nützlich.

Wegen des schnellen Trocknens des Kobalt-Glaspulvers vermischt man dasselbe mit andern Farben, welche schlecht trocknen. Für den Maler ist dies aber hinderlich, da er unmöglich alle Eigenschaften jeder Farbe kennen kann. Bei dem Kobaltglas ist also ein vorheriges Waschen nur nöthig, um es in ein indifferentes Pulver zu verwandeln und dann mit trocknendem Oele zu mischen.

Das Thénardblau, aus phosphorsaurem Kobaltoxydul und Thonerde bestehend, hat das grosse trocknende Vermögen nicht, weil es kein freies Alkali hat.

Ein dunkleres Blau erhält man aus einer Eisencyan-Verbindung, dem Berlinerblau.

In der Malerei gebraucht man diese Farben vermischt mit Thonerde. Nach dem Gehalte der Thonerde werden verschiedene Nüancen hervorgebracht.

Obgleich sie unter die mehr beständigen organischen Farben gehören, so kann man sie doch nicht für die Malerei empfehlen, obgleich Bouvier sagt, dass Berlinerblau mit Gummiwasser angemacht, 30 Jahre dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich gehalten habe. Mit Kremserweiss und Oker vermischt blieb es unter denselben Umständen gut. War es mit Zinnober vermischt, so war es in einigen Jahren entfärbt. In Oel aufgenommen, verhielt sich das Berlinerblau anders als in Gummiwasser. Es wurde Grün oder Braun. Die Versuche wurden mit dem besten Berlinerblau vorgenommen, was zu erhalten war. Es soll zur Darstellung einer grünen Farbe besser sein als Ultramarin, weil es sich mit Gelb inniger vermische.

Im Handel fand ich noch ein Florentinerblau, ein blasses Blau, Berlinerblau mit sehr viel Thonerde vermischt.

Gelb. Unter den bereits genannten gelben Farben befinden sich sehr schöne. Hier wird das Auripigment (Schwefel-Arsenik) sehr geschätzt als ein sehr beständiger gelber Farbestoff.

Es kann nach Bouvier verbessert werden, wenn es mit Wasser ausgekocht wird, da es viel arsenige Säure enthält. Man nennt es irrthümlich auch Neapelgelb, nur Bouvier hält den gelben Oker ungleich besser. Er sagt, dass keine andere Farbe die Stelle des Okers vertreten könne. Die Farbe, welche mehr ins Röthliche als Grünliche spielt, wenn sie mit rothen und weissen Farben ver-

mischt sei, verliere niemals von ihrer Reinheit und ihrem Glanze, umsomehr, als sie keine andere Farbe angreift und auch von keiner andern Farbe angegriffen werde.

Das eigentliche Neapelgelb wird durch Erhitzen von Bleiweiss und Antimonoxyd erhalten. Je mehr Antimon darin, desto intensiver das Gelb.

Chromgelb ist chromsaures Blei und Chromroth ein basisches Salz von Chromsäure und Bleioxyd.

Schwefelcadmium heisst Cadmium yellow. Es ist sehr zu empfehlen.

Als vegetabilischer Farbestoff steht das Gummi Gutti wieder, was die Dauerhaftigkeit betrifft, hinter anderen Farbestoffen. Man zieht das Gummi Gutti des Handels mit Alkohol aus, und schlägt diese Tinktur mit Wasser nieder und trocknet den Niederschlag.

Es wird dies auch nach Bouvier durch lange wiederholtes Ausziehen von Gummi Gutti mit Wasser erreicht.

Im Allgemeinen kann man Chromgelb, Auripigment und Mineralgelb nicht empfehlen, da sie nachtheilig auf andere Farbestoffe wirken oder sind für sich selber nicht beständig. Vorzüglich das Chromgelb verträgt viele andere Farben nicht, so dass man es nur brauchen kann, wenn eine Farbenlage vollständig trocken ist.

Eine gelbe Mineralfarbe, eine Sorte Neapelgelb bereitet man nach Stenhouse und Hallet aus antimoniger Säure, Bleioxyd und Zinkoxyd in verschiedenen Nüancen auf folgende Weise in Gewichtstheilen:

antimonige Säure . . .	4	1	3 —	1 —	1 —	2
Bleioxyd	2	2	3	1	1	1
Zinkoxyd	1	1	1	1	0	0

Das natürliche Antimonoxyd, wie es auf der Insel Borneo vorkommt, wird durch Schlemmen gereinigt und in einem Flammenofen erhitzt, bis keine Dämpfe mehr ausgetrieben werden. Diese antimonige Säure gemahlen ist ein weisser Farbestoff, wenn sie mit Leinöl angerührt wird.

Der gelbe Farbestoff wird nun aus dieser antimonigen Säure bereitet, indem dieselbe mit Bleioxyd und Zinkoxyd in einem der genannten Verhältnisse vermischt wird und dann in einem Muffelofen erhitzt. Nachdem die Masse fein gemahlen und mit Leinölfirniss zerrieben, kann sie als Farbe gebraucht werden.

Stil de grain ist ein gelber vegetabilischer Farbestoff unter andern aus Reseda luteola gezogen. Hält sich nicht.

Turpethum minerale. Eine Quecksilber-Verbindung, gelbe wenig Stand haltende Farbe.

Als orange Farbestoff fand ich noch im Handel Goldschwefel unter dem Namen Maghonie lake.

Als gelbe Farbestoffe organischen Ursprunges fand ich noch:

Laque de Gaude gelbgrün. Yellow Lake, Laque Robert, Indian Yellow. Sie brennen alle mit Flammen und lassen nach dem Verbrennen unorganische Stoffe zurück. Alle färben Aetzkali gelb, ausser Laque de Gaude, welches Aetzkali roth färbt.

Zinnsulfid (Musivgelb). Eine Verbindung von Zinn und Schwefel, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Licht und Luft leidet nur im Tone das sogenannte Neapelgelb zu ersetzen vermag. 4 Th. sogenanntes Zinnsalz (Zinnchlorür) werden in 20 Theilen Wasser gelöst, welches zuvor mit 2 Th. concentrirter Salzsäure oder 1 Th. concentrirter Schwefelsäure versetzt wurde. Diese Lösung wird bis zum beginnenden Kochen erhitzt und mit schwefligsaurem Gase gesättigt, wozu ungefähr die Menge von schwefliger Säure erforderlich ist, welche ein Gewichtstheil Schwefel zu liefern vermag. Filtrirt man die während des Erkaltens mit schwefliger Säure gesättigte gelb gefärbte Lösung, so bleibt die neue Farbe, das Musivgelb, auf dem Filter und kann sofort gewaschen und getrocknet werden, während das Filtrat beim Destilliren Salzsäure im Destillate und im Retortenrückstande schwefelsaures Zinnoxydul (Zinnvitriol) liefert.

Wenn man das reine, trockne Musivgelb aus einem Glaskolben bei Glühhitze und gehemmtem Luftzutritt sublimirt, so erhält man prachtvolles Musivgold in grossen goldglänzenden Schuppen und Flittern von einer Reinheit und einem Feuer, wie dies das nach alter Methode bereitete Musivgold niemals zeigt.

Grün. Grün bereitet man aus Blau und Gelb. Man hat aber auch direct grüne Farbestoffe als Scheel'sches Grün (arsenigsaures Kupferoxyd) und schweinfurter Grün ebenfalls eine Kupfer-Arsenik-Verbindung, welches eine ausgezeichnete Farbe ist, aber wegen des Gehaltes an Essigsäure für die Gemälde-Malerei vergänglich. Scheel'sches Grün erhielt ich aus dem Handel auch unter dem Namen Vert Paul Véronèse. Dasselbe gilt vom spani-

schen Grün und friesischen Grün, beides Kupferverbindungen, die in der Malerei selten angewendet werden.

Braunschweiger Grün oder bremer Grün, ebenfalls Kupferverbindungen wie Berggrün. Alle drei nehmen beim Malen untergeordnete Stellungen ein.

Grüner Zinnober (Rinmanns Grün), ist eine Verbindung von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd, bereitet aus salpetersaurem Kobalt und schwefelsaurem Zink, welche vermischt, aufgelöst, und durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, getrocknet und geglüht werden. Nach den verschiedenen quantitativen Verhältnissen erhält man verschiedene Nüancen.

Unter dem Namen grüner Zinnober fand ich indessen auch ein Gemenge von Berlinerblau und chromsaures Blei im Handel. Es kommt darin zuweilen viel Schwerspath vor.

Geglühetes Chromoxyd liefert, gut bereitet, ein ausgezeichnetes Grün. Präcipitirt ist es hellblau. Aus dem Handel erhielt ich es unter dem Namen Green oxyde of Chrom.

Grüne Erde ist ein Silicat, welches als Farbestoff Eisenoxydul enthält, wie die grüne Erde von Verona. Klaproth gab darin Eisenoxyd an, aber Bischof bemerkt mit Recht, dass die grüne Erde beim Glühen braun werde und also das Eisen ursprünglich nicht als Oxyd in der Erde sein kann. Auch Hisinger, Berthier, Turner, Dana, Rodgers, fanden nicht Eisenoxyd, sondern Eisenoxydul.

Bischof hält alle Grünerden für Silicate des Eisenoxyduls, Thonerde, Alkalien u. s. w. übereinstimmend in der Hauptsache mit Hisingerit (Traulit) Chlorophaeit, Sideroschifolith, Chronstedit.

Er rechnet auch alle grüngefärbten Steine im Thonschiefer, Keuper Mergel zu den Grünerden. Sie werden an der Luft alle okerartig, indem das Eisenoxydul höher oxydirt wird.

Im Handel kommen noch verschiedene grüne Erden als Farbestoffe vor unter dem Namen Terra verta de Verona, Blaugrüne Erde, Grüne Erde u. s. w.

Die in der Malerei gebräuchlichen Farbestoffe verlieren ihre Farbe gewöhnlich mehr oder weniger.

Zuerst durch das Verschiessen, indem sie nämlich durch das Licht zerlegt werden. Es ist die oberste Farbenlage, die durch den leichteren Luftzutritt schneller oxydirt wird. Es sind namentlich die organischen Farbestoffe, welche hieran leiden.

Durch Zutritt von Schwefelwasserstoff aus der Atmosphäre werden weisse Farben dunkler, wenn sie Bleihaltig sind.

Entgegengesetzt davon ist das Dunkelwerden aller pulverförmigen braunen und zuweilen rothen Farben. Es ist das Nachdunkeln.

Hier scheint allein eine physische Ursache mitzuwirken, dieselbe, welche mit dem sogenannten Einschiessen der neugemalten Stücke zusammenfällt. Das Oel, welches es ganz glänzend macht, wird verändert in ein zähes, lederartiges festes Object (Linoxyn). Der Glanz muss dabei verloren gehen, aber auch die Farbe muss ebenfalls dabei modificirt werden.

Die Veränderung der Farbe, welche ein Farbestoff durch Vermischung mit andern erleidet und zwar durch chemische Umsetzung, ist schwierig zu erklären. Es giebt Farbestoffe, welche einer solchen Erklärung gar nicht fähig sind, wie z. B. die Okerarten. Aber alle Metallsalze, welcher Art sie auch sein mögen, und unter sich in Berührung kommend, können sich untereinander verbinden oder durch die Länge der Zeit einen gewissen Wechsel der Bestandtheile erleiden. Auch sind sie, wie hier durch eine dünne Lage eines lederartigen Stoffes geschieden. Aber was vorzüglich von Gewicht ist, ist, dass höher oxydirte Metallverbindungen bei langsamer Verwesung des Linoxyn oder der in der Farbe eingemengten fetten Säuren niedrigere Oxydations-Producte geben, indem sie ihren Sauerstoff an die organischen Stoffe abgeben, die oxydirt werden.

In diesem Falle befinden sich die Acetate von Kupfer, spanisch Grün, friesisch Grün und chromsaures Blei. Ich habe von einer ätherischen Auflösung grün gefärbten leinölsauren Kupfers geredet, dass es beim Trocknen stets etwas rothes Kupferoxyd giebt. Alle Kupferoxyd haltende Farben werden deshalb auch mit der Zeit viel dunkler. Chromsäure wird auf diese Weise mehr oder weniger in Chromoxyd verwandelt und selbst das rothe Eisenoxyd, sowie die rothes und braunes Eisenoxyd haltenden Farben werden mit der Zeit dunkler, indem nämlich etwas Sauerstoff dem Eisenoxyd entzogen und also ein schwarzes Oxyd gebildet wird.

Man sieht, dass es also sehr auseinanderlaufende Ursachen giebt, wodurch schliesslich auch die am meisten beständig erscheinenden Farben verlieren und zwar so, dass eine Regeneration unmöglich ist.

Jeder Farbestoff muss durch vorhergegangene feine Zerthei-

lung und durch inniges und langandauerndes Reiben ganz und gar mit dem Oele vermischt werden können. Nur das feinste Pulver allein ist brauchbar für die Bereitung guter Farben in der Malerkunst und es muss deshalb widerrathen werden, Pulver, von welchem Farbestoffe es auch sein mag, in Form von Pulver anzuwenden, während man malt. Es ist ein Incorporiren der Farbe nur möglich durch Reiben auf dem Reibstein, aber unmöglich auf der Palette.

Beim Reiben der pulverförmigen Stoffe widerräth man, trocknende Oele zu gebrauchen, weil sie auf dem Reibsteine zu viel Sauerstoff aufnehmen sollen und dabei gelb werden. Es wird dazu Petroleum, Terpentinöl, Copaiv-Balsam, auch eine Auflösung von Wachs in Petroleum oder Terpentinöl gebraucht, vermischt mit reinem Mohn- oder Nussöl. Was das Wachs hier bei dem Feinreiben der gefärbten Stoffe thun soll, ist schwierig zu erklären; dass aber das Wachs in der Malerei nützlich ist und mit Vortheil angewendet werden kann, da es die Farben nicht einhüllt und wenig vergänglich ist, erleidet keinen Zweifel.

Uebrigens ist es bekannt, dass die in Stückchen Blase gebundenen präparirten Farben (oder in zinnernen Flaschen) gegen das Oxydiren bewahrt werden und dass man nach Bedürfniss aus einer kleinen Oeffnung in der Blase, die mit einem Kork verschlossen wird, Farbe auf die Palette nach Bedürfniss bringt.

Was ich in dem Vorhergehenden mitgetheilt, halte ich für hinreichend, da uns ein Eindringen in alle Eigenthümlichkeiten zu weit führen würde und erlaube ich mir, auch hier zu erinnern, dass ich eigentlich kein Maler bin. Auch kommen noch viele andere Dinge in Betracht, wobei man allein aus der Erfahrung schöpfen kann, namentlich die grössere oder geringere Durchsichtigkeit der Farben, die Zusammensetzung derselben, ihr Contrast, das langsame oder schnellere Trocknen u. s. w.

Firnisse für Gemälde. Berzelius hat eine Vorschrift zur Bereitnng eines Firnisses gegeben, welcher sehr geschätzt wird. Ganz weisser Copal wird in Aetzammoniak gelöst, wodurch er gelatinös wird. Diese Masse wird in eine Flache in lauwarmes Wasser gesetzt und warmer Spiritus in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Umschütteln zugesetzt, bis das Ganze hinreichend verdünnt ist. Nachdem man ruhen und absetzen lässt, hat man einen ganz hellen und durchscheinend farbelosen Firniss, der vorzüglich ist.

Bei Anwendung dieses Firnisses hat man Zeit, ihn auszustreichen, weil bei nur Alkohol haltendem Copalfirniss der Alkohol zu schnell verdampft und das gleichmässige Streichen der Firnisslage dadurch erschwert wird.

Uebrigens hat man noch Firnisse von Sandarac, Mastix, Anime, allein oder vermischt in Spiritus gelöst mit Terpentinöl oder venetianischem Terpentin vermischt.

Die Aufbewahrung von Gemälden.

Ein Wort über die Mittel, die Erzeugnisse der edlen Malerkunst vor dem zerstörenden Zahne der Zeit zu hüten, kann hier nicht überflüssig sein.

Die Frage theilt sich gleich in zwei: ist ein trocknendes Oel das beste Mittel für die Farbestoffe, um damit zu malen und was geht in Gemälden vor, welche mit einem trocknenden Oele gemalt sind.

Zur Beantwortung der ersten Frage erkläre ich mich incompetent. Ich weiss ebensowenig als Jemand anderes ein besseres Mittel zu nennen, als ein gekochtes trocknendes Oel, ohne sagen zu können, dass dies Mittel nicht in einiger Zeit durch ein besseres ersetzt werden könnte. Ein solches Oel hat eine gewisse Consistenz und bekommt sie noch mehr durch die feinen festen Beimischungen der färbenden Stoffe, es lässt sich gut ausstreichen, ist schnell fest genug, um darauf malen zu können, und ohne doch ganz trocken zu sein, so dass die Lage, welche neu aufgetragen werden soll, mit der Unterlage ein Ganzes bilden soll. Die neue Lage ist bald wieder trocken genug für eine neue Decke und aus den trocknenden Oelen geht die ausgezeichnete Beschaffenheit der Farben hervor.

Wird das Gemälde beschädigt, ehe es fertigt ist, dann ist Oel wieder das Mittel, um die getrockneten Lagen zu benetzen und sie für die Aufnahme neuer Farbenlagen fähig zu machen.

Das vollendete Ganze bleibt elastisch genug, um auf Leinwand oder Getäfel der Ausdehnung und Zusammenziehung der festen Unterlage zu folgen, welche Feuchtigkeit oder Trockne der Atmosphäre verursachen.

In der That wird man lange suchen müssen, ehe man ein Vehikel gefunden hat, welches für die edele Kunst besser ist, als Oel.

Aber es hat seine Nachtheile. Es ist dauerhaft, aber im Ver-

hältniss zu dem, was man verlangt und wünscht für bleibenden Besitz, ist es nicht dauerhaft genug.

Gekochtes Oel geht, wie alle organischen Stoffe, einmal unter, und vor diesem totalen Untergange, welcher hier so unvermeidlich ist, als der der Felsen, welche sich über die Erdoberfläche erheben, sieht man Erscheinungen theilweiser Zerstörung, wodurch der Werth des Kunstwerkes bereits sehr sinkt.

Das erste, was man sieht, ist das Auftreten eines dunkel gefärbten Stoffes, eines braunen Objectes. Nach wenigen Monaten entwickelt sich dieser bereits, und wenn man auch mit ganz farblosem Oele gearbeitet, wie es durch das Licht erhalten werden kann. Das farbelose Oel wird braun und es ist bis jetzt noch kein Mittel bekannt, um die Entstehung dieses braunen Stoffes zu hindern, als das directe Sonnenlicht, dessen Wirkung für die Malerei vollständig nachtheilig sein kann; das Mittel kann ärger sein, als das Uebel.

Alle Frische jedes helleren Farbestoffs der Farben muss sich nach zwei, drei Monaten ein wenig vermindern, aber die Kunst übersieht es, sie muss es übersehen, weil es von einem trocknenden Oele unzertrennlich ist.

Die Luft, durch Wärme und vorzüglich durch Licht activ gemacht, macht das Oel trocken, aber nachdem es trocken ist, geht die active Luft als Feind fort.

Um diesen Einfluss zu vermindern, bedeckt man das Gemälde mit einer Lage Firniss, ein Harz, aufgelöst in einer flüchtigen Flüssigkeit. Die Flüssigkeit verdampft und die Harzlage bleibt zurück und schliesst die Luft für einen grossen Theil von der Farbelage ab.

Wenn der Firniss zuerst auf das Gemälde gebracht werden kann, haben wir schon früher mitgetheilt, aber sicher nicht vor 4 Monaten, wenn das Gemälde im Sommer angefertigt ist. Im Allgemeinen firnisst man erst viel später.

Durch diesen Firniss macht man zugleich die dünnen Lagen weisser Substanz (Linoxyn vorzüglich), welche durch Oxydation des Oels entstanden sind, die die molecalen färbenden Stoffe bedecken, was man Einschiessen nennt, transparent und die färbenden Theilchen zeigen sich beinahe so, wie sie sind; beinahe, nie ganz, denn totale Durchsichtigkeit des Linoxyns ist durch einen Firniss nicht erreichbar.

Also zubereitet wird nun das Gemälde der Zeit übergeben. Eine Wand schliesst von hinten alles genug ab, und ein Firniss bedeckt alles mehr oder weniger von vorne. Leinwand schliesst von hinten nicht ab, eine dicke Farbenlage als Untergrund ist hier das Mittel, um den Sauerstoff von der eigentlichen Gemäldelage entfernt zu halten.

Aber totale Abschliessung der Luft ist unmöglich, und also entsteht langsames Verschwinden und endlich ist der Untergang unvermeidlich.

Ohne Zweifel wird die Elainsäure, welche in jedem trocknenden Oele vorkommt, zuerst angegriffen und in flüchtige Fettsäure verändert werden. Die Farbelage muss dadurch härter werden. Langsamer werden Palmitinsäure und Myristinsäure von Leinöl oxydirt. Dann muss die Farbenschicht noch härter werden. Und endlich wird auch das Linoxyn angegriffen und die Farbe geht unter.

Die Wiederherstellung alter Gemälde hat immer die Aufmerksamkeit beschäftigt, aber in der letzten Zeit, seit Pettenkofer ein neues Mittel dazu empfohlen hat, ganz besonders.

Man glaubte Schimmel in unsichtbar gewordenen Gemälden entdeckt zu haben. Pettenkofer führte an, dass nur der Mangel an Continuität (Zusammenhang) die Ursache des Taubwerdens sei. Pulver von Glas ist weiss und undurchsichtig, ein Stück Glas farblos und durchsichtig. Risse also in der Firnisslage.

Das Regeneriren von Gemälden wurde allgemein vorgenommen, indem man Firniss vorsichtig abrieb und einen Firniss auftrug. Aber das Abreiben des Firnisses hat für die feineren und dauernden Tinten der unmittelbar unter dem alten Firniss liegenden Farbenschichten grosse unüberwindliche Beschwerden, so dass ein Retouchiren nöthig wird, und die Hand des grossen Meisters hat man dann nicht mehr in ihrer Reinheit. Mit Recht war daher jeder Kunstliebhaber dagegen.

Das Mittel von Pettenkofer war erst ein Geheimmittel, und wohl ein patentirtes Geheimmittel. So wie es bei den Geheimmitteln geht, hat es seine warmen Vertheidiger und seine kräftigen Bestreiter gefunden und es musste Letztere erhalten, weil behauptet wurde, es sei ein ausgezeichnetes Mittel für alte Gemälde, wie früher allgemeine Heilmittel für alle Uebel.

Wo ein Farbestoff des Gemäldes verschossen, d. h. zerlegt

worden, so ist er weg; ein neuer Farbestoff kann nur allein die ursprüngliche Farbe herstellen. Wo Schwefelwasserstoff bleihaltige Farbestoffe schwarz gefärbt hat, sind sie zerstört. Wo das Linoxyn durch Alter braun geworden ist, ist die Herstellung unmöglich.

Nach Pettenkofer ist Discontinuität entweder vom Firniss allein, oder auch mehr oder weniger die Farbenlage die Ursache von jedem Uebel in den alten Gemälden. Daher der Grund, weshalb Viele über sein Mittel unzufrieden waren und sein mussten.

Die Sache würde aber bereits von grossem Werthe sein, wenn in der That ein Mittel gefunden wäre, alle Gemälde, die durch Discontinuität verloren haben, wieder herzustellen, und da Pettenkofer selbst allein von Discontinuität, allein von Rissen spricht, als Ursache des Untergangs der Gemälde, so ist es klar, dass sein Mittel nichts anderes ist, als die Continuität wieder herzustellen.

Es werden daher die Gemälde, welche durch andere Ursachen untergegangen sind, durch seine Panacée nicht genesen.

Risse in der Firnisslage und in der Farbenlage, welche unsere Maler schon seit Jahren kennen, hat Pettenkofer noch einmal bewiesen. Die Risse nimmt er hinweg und manches Gemälde wird dadurch hergestellt. Er reibt den alten Firniss nicht weg und bringt keine Flüssigkeit und keinen neuen Firniss auf das Gemälde, es heisst selbst, er wende kein chemisches Mittel an, aber er gebraucht doch ein Mittel, dass nach Liebig durch gewöhnliche Tagelöhner unter Aufsicht ausgeführt werden kann und welches für 10,000 Quadrat Fuss Gemälde nur 160 Gulden kosten soll, also noch keinen Kreuzer für einen Quadratfuss.

Ein Mittel, aber kein chemisches Mittel, und ein Mittel, was wenig Geld kostet. Heisse Alkoholdämpfe oder von Benzol oder Terpentinöl, wie Eichner anwendet, ist es nicht nach Kuhn. Was kann es denn sein?

In das wissenschaftliche Geheimniss eines Patentes zu treten, ist gewagt; da es eben ausgesprochen ist, dass kein chemisches Mittel angewendet wird, ist die Möglichkeit vorhanden, dass es ein Auflösungsmittel ist.

Es ist zu bedauern, dass Pettenhofer seinem hervorragenden Meister Justus Freiherrn von Liebig folgte, sich patentiren zu lassen.

sehr häufig der Fall — wird die Herstellung der Continuität der äussersten Lage keine vollkommene Herstellung bewirken können und das Auge des Kunstkenners wird unbefriedigt bleiben.

Ich werde in dieser Sache, soviel es mein Standpunkt erlaubt, weiter forschen. Wo kein Terpentinöl-Firniss ist, womit man das Gemälde bedeckt hat, sondern ein Oel-Firniss, sind andere Mittel nöthig.

Aufmerksamkeit und Sorgfalt, Ueberlegung und Erfahrung müssen die Auswahl der Mittel und die Art ihrer Anwendung bestimmen und leiten.

Berlin.
Druck von J. Dräger's Buchdruckerei (C. Feicht)
Adler-Strasse 9.



